

B e i t r ä g e

zur

**Geschichte der organischen Chemie.**

---

**Lehrbuch der organischen Chemie**

## Ueber die Ausbildung der organischen Chemie im Allgemeinen.

Mit Recht betrachtet man das Studium und die Erkenntniß der organischen Verbindungen als vorzugsweise der neuesten Zeit angehörig; während längerer Zeit wurde die Mineralchemie mit Vorliebe betrieben, und in Beziehung auf die hierher gehörigen Substanzen zuverlässigere Beobachtungen gesammelt, während über die organischen Verbindungen nur unsichere Wahrnehmungen gemacht und schwankende Ansichten aufgestellt wurden. Oft beschäftigten sich die Chemiker hauptsächlich mit Untersuchungen über unorganische Substanzen; doch würde man sehr irren, wollte man behaupten, stets habe früher dies Verhältniß zwischen organischer und unorganischer Chemie bestanden. Zu mehr als einer Zeit war früher die organische Chemie der hauptsächlich bearbeitete Theil unserer Wissenschaft, und öfters schon waren Untersuchungen, die diesem Theile angehören, maßgebend für die Richtung und die Ansichten der Chemiker überhaupt.

Die chemischen Kenntnisse der Alten, wenn wir die unzusammenhängenden einzelnen Wahrnehmungen derselben so nennen wollen, waren sicher in Beziehung auf die organischen Verbindungen nicht unvollkommener als in Beziehung auf die unorganischen; im Gegentheil knüpfen sich die Beobachtungen, welche Thatsachen von allgemeinerer Bedeutung betreffen, vorzugsweise an Gegenstände der organischen Chemie. Die einzige Säure, welche die Alten kannten, war eine organische Säure, der Essig; eine organische Substanz, der Galläpfelfaft, war das erste Reagens, dessen man sich bediente; an einem organischen Körper, dem Terpenthin, übte man sich am frühesten in unvollkommenen Destillationsversuchen. Die erste künstliche Darstellung von Salzen geschah mittelst einer organischen Säure; der Proceß,

Einleitung.

Einführung.

dessen genauere Untersuchung später auf einen großen Theil der organischen Chemie ein so helles Licht verbreitet hat, der Verseifungsproceß, wurde schon in alter Zeit ausgeübt. Eine Menge einzelner organischer Körper, welche in der neueren Zeit zu Ausgangspunkten wichtiger Untersuchungen wurden, waren den Alten bekannt: Fette, Oele, Harze, Gummi, Stärkemehl, Zucker, Essig, Farbestoffe verschiedener Art; von den wichtigeren chemischen Vorgängen, welche die Bildung neuer organischer Körper bedingen, die Weingährung und die Essiggährung, die Destillation für sich (namentlich die Darstellung des Terpenthinöls), die Behandlung fetter Körper mittelst Alkalien.

Während des Zeitalters der Alchemie gewinnt das Studium der unorganischen Verbindungen einen Vorsprung vor dem der organischen. Die Verbesserung von Darstellungsmethoden, namentlich der Destillation, führt zwar auch zur Auffindung neuer organischer Substanzen (der Weingeist wird isolirt, mehrere ätherische Oele dargestellt, die trockne Destillation organischer Verbindungen, des Weinstein z. B., zuerst versucht), und auch die Bereitung neuer unorganischer Körper leitet zu der Untersuchung ihres Verhaltens mit organischen (die Einwirkung von Säuren auf Weingeist ist schon im 13. Jahrhundert der Gegenstand von Versuchen), aber im Allgemeinen ließ der Endzweck, welcher die chemischen Arbeiten vom 4. bis zum 16. Jahrhundert dominirte — das Streben, den Stein der Weisen darzustellen — die Alchemisten vorzugsweise mit mineralischen Substanzen arbeiten. — Die Pharmacie, so weit sie bis zu dem Ende des 15. Jahrhunderts ausgebildet war, förderte die organische Chemie ebenso wenig als die unorganische.

In dem 16. Jahrhundert bemächtigten sich vorzugsweise zwei Richtungen der Chemie: die medicinische und die metallurgische. Erstere übt einen größeren Einfluß auf unsere Wissenschaft aus, indem die auf sie bezüglichen Ansichten heftiger discutirt werden, öfters wechseln, mehr Kräfte in Bewegung setzen und in weiterem Kreise die Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Die metallurgische Chemie kommt früher zu bestimmten Resultaten, ihre Erkenntniß schließt sich früher ab. Während in der metallurgischen Chemie der erste ausgezeichnete Repräsentant (Agricola) auch der ist, dessen Kenntnisse und Ansichten lange auch in den Einzelheiten fast unverändert fortgepflanzt werden, weichen die Führer der iatrochemischen Richtung (Paracelsus, van Helmont, Sylvius u. A.) bei weitem mehr in ihren Ansichten von einander ab, so weit diese den chemischen Proceß in dem lebenden Körper betreffen. Aus der metallurgischen Chemie gehen in jener Zeit

vorzugsweise die positiven Erfahrungen hervor, bestimmte Beobachtungen über das Verhalten von unorganischen Körpern zu einander. Aus der Iatrochemie gehen vorzugsweise theoretische Ansichten hervor, und die allgemeinen theoretischen Lehren jener Zeit stützen sich hauptsächlich auf Untersuchungen von organischen Substanzen und auf die Betrachtungen des chemischen Processes in dem Thiere und in der Pflanze. Die Einwirkung der Hitze auf organische Substanzen dient als Ausgangspunkt für die Aufstellung von Ansichten über die chemischen Elemente; auf die Betrachtung, wie Thiere und Pflanzen wachsen, stützt van Helmont seine Idee, daß das Wasser der eigentliche Urstoff aller Dinge sei (vergl. Theil I, Seite 120 und Theil II, Seite 273); im Zusammenhang mit der (unrichtigen) Betrachtung der Lebensvorgänge im Thierkörper bildet sich die Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien aus. — Die pharmaceutische Chemie, welche durch die iatrochemischen Bestrebungen geschaffen wurde, macht sichrere Beobachtungen, welche als Vorarbeiten zu einer wissenschaftlichen Chemie dienen konnten, gleichfalls hauptsächlich an den unorganischen Substanzen, namentlich an den Metallen. Bei weitem sparsamer waren solche Beobachtungen (das Auffinden eigenthümlicher Substanzen z. B.) in Beziehung auf die organischen Körper; das Bestreben, aus diesen die eigentlich wirksamen Bestandtheile zu gewinnen, leitete nicht zu solchen Resultaten, wie man wohl erwarten könnte, weil man diese Bestandtheile nicht ganz isolirt, sondern in einer passenden arzneilichen Form zu erhalten suchte. Doch ging aus diesem Streben die Auffindung einzelner wichtiger organischer Körper hervor; durch trockne Destillation stellte man aus der Benzoë die Benzoësäure, aus dem Bernstein die Bernsteinsäure, aus dem Holz den Holzessig dar; das Aceton scheint man schon damals erhalten zu haben; die Versüßung von Säuren durch Behandlung mit Weingeist wird bearbeitet, und der Schwefeläther gewonnen, der Milchzucker isolirt, u. a. Aber dies war immer nur wenig gegen die Zahl von Entdeckungen, welche man in Beziehung auf die mineralischen Substanzen machte.

Während des Zeitalters der medicinischen Chemie arbeitet also die iatrochemische Richtung vorzugsweise in der Aufstellung allgemeinerer Ansichten, und berücksichtigt hierbei hauptsächlich das Verhalten organischer Substanzen zu einander; die metallurgisch-chemische arbeitet hingegen vorzugsweise in der Constatirung einzelner Thatfachen, und beobachtet fast ausschließlich an unorganischen Körpern. Mit dem Beginne des Zeitalters der phlogistischen

Einleitung.

Theorie, mit der Erkenntniß, welches Ziel der Chemie eigentlich vorgesteckt ist, sieht man auch die Unhaltbarkeit der iatrochemischen Theorien ein, und es trägt dieses wesentlich dazu bei, das Interesse an der Untersuchung der organischen Körper, deren Betrachtung die Iatrochemiker zu so irrigen Resultaten geleitet hatte, zu schwächen. Dagegen erkennt man, welchen Schatz von sichereren Beobachtungen die Chemie den metallurgischen Scheidekünstlern verdankt, und dieses leitet zu der vorzugswaisen Bearbeitung der mineralischen Substanzen. Man strebt jetzt, das Verhalten der verschiedenen Körper zu einander genauer kennen zu lernen, zu untersuchen, aus welchen Bestandtheilen die Verbindungen zusammengesetzt sind; es ist natürlich, daß man sich hauptsächlich mit denjenigen Körpern beschäftigte, welche weniger leicht veränderlich sind, mit denjenigen Verbindungen, deren Analyse durch die Synthese bestätigt werden kann. So gewann das Studium der unorganischen Substanzen ein Uebergewicht über das der organischen, und wo man sich mit der Untersuchung der letzteren noch beschäftigte, bediente man sich der Methoden, welche sich bei den unorganischen Verbindungen am besten bewährt hatten. Die organischen Substanzen wurden jetzt hauptsächlich aus dem pharmaceutischen, weniger aus dem wissenschaftlich chemischen Standpunkt (und dann nur nach dem Muster der Mineralkörper) untersucht. Das Studium der unorganischen Substanzen ließ Verbindungen oder Zerlegungen erkennen, von denen jede einzelne, genau untersucht, die ganze wissenschaftliche Chemie Fortschritte machen ließ; bei dem Studium der organischen Substanzen hatte man immer noch hauptsächlich die Zubereitung pharmaceutischer Mittel im Auge, manchmal auch die Erklärung und Ausbildung technischer Proceße, wie z. B. bei den Untersuchungen über Farbstoffe u. a. Selten nur sind die rein wissenschaftlichen Arbeiten über solche Gegenstände, bis gegen das Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie. Zu dem letzteren Zeitpunkte aber beginnt die organische Chemie raschere Fortschritte zu machen; Scheele's und Bergman's Untersuchungen brechen hier die Bahn. Viele organische Säuren werden als eigenthümliche unterschieden, und ihre Eigenschaften und Verschiedenheiten genauer untersucht; man lernt natürlich vorkommende organische Säuren aus anderen Körpern durch Kunst darstellen, wie z. B. die Kleefäure; die Einwirkung von Salpetersäure auf noch andere organische Körper, die Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf einige derselben wird untersucht; ein Zweig der organischen Chemie, welcher seit den Mißgriffen der Iatrochemiker nur

sparsam bearbeitet worden war, die Thierchemie, gewinnt an H. M. Rouelle Einführung.  
einen genaueren Bearbeiter.

Das Interesse, welches die organischen Verbindungen durch diese Arbeiten erhielten, ließ sie auch von den Antiphlogistikern sogleich und fortwährend untersucht werden, obgleich Lavoisier's Reform der Chemie sich zunächst an die genauere Beachtung der Gewichtsverhältnisse bei unorganischen Substanzen knüpfte. Lavoisier selbst suchte — nachdem er erkannt hatte, welche unzerlegbare Substanzen hauptsächlich in die Zusammensetzung organischer Verbindungen eingehen — auch zuerst die quantitative Zusammensetzung für mehrere derselben zu ermitteln; seine Resultate wandte er an zur Erklärung mehrerer der wichtigsten Veränderungen, welche einzelne organische Substanzen erleiden, wie z. B. der Wein- und Essiggährung. Unter den ihm zunächst stehenden Chemikern waren es vorzüglich Fourcroy und Wauquelin, welche der organischen Chemie ihre Kräfte zuwandten, und organisch-chemische Prozesse (den der Aetherbereitung z. B.) zu erklären suchten. Die Analyse einzelner organischer Substanzen wurde bald durch Gay-Lussac und Thénard, Berzelius u. A. genauer ausgeführt. Der letztere der genannten Chemiker bewies 1814, daß auch für die organischen Verbindungen die stöchiometrischen Gesetze gültig sind. Gay-Lussac zeigte 1815, daß sich ein zusammengesetzter Körper, das Cyan, wie ein einfacher verhalten kann. Ein Muster einer vollständigeren und erschöpfenden Untersuchung in der organischen Chemie wurde durch Chevreul's Arbeiten über die Fette gegeben; es wurde hier der Nutzen der Untersuchungsweise gezeigt, die Veränderungen, welche ein Körper durch chemische Behandlung mit andern Substanzen erleiden kann, genau zu studiren, den Körper selbst und seine Veränderungsproducte zu analysiren, das Quantitätsverhältniß der Veränderungsproducte zu bestimmen, und so Controlen für die Analysen und Anhaltspunkte für die Beurtheilung zu gewinnen, was bei der Einwirkung anderer Substanzen auf jenen Körper vorgeht, und welche Constitution man demselben beizulegen habe. Es war diese Untersuchungsweise, die Vergleichung der Veränderungsproducte eines Körpers mit diesem und unter einander, durch welche Liebig und Wöhler in ihren zahlreichen Arbeiten (vergl. Theil I, Seite 438 ff.) zeigten, wie die schwierigsten Gegenstände der organischen Chemie zu bearbeiten seien; es war diese Untersuchungsweise, welche erkennen ließ, daß in organischen Verbindungen ein Theil der Elemente unter sich in einer innigeren Verbindung stehen könne, als mit

Einleitung.

den anderen, und welche so die rationelle Constitution der organischen Verbindungen beurtheilen und die Existenz organischer Radicale annehmen ließ. — Das Gebiet der organischen Chemie wird nach allen Richtungen durchforstet; den wenigen Beispielen, die man schon früher über die künstliche Erzeugung natürlich vorkommender organischer Substanzen kannte, reiht sich bald eine größere Zahl an; es mögen von diesen hier nur Kirchhoff's Umwandlung des Stärkemehls in Zucker (1811), Döbereiner's Darstellung der künstlichen Ameisensäure (1822), Wöhler's Bereitung des künstlichen Harnstoffs (1828) hervorgehoben werden. — Mit dem genaueren Studium einer größeren Zahl von organischen Verbindungen lernt man Analogien kennen, welche die Betrachtung verschiedener Substanzen und ihrer Veränderungsproducte erleichtern; es ist in dieser Beziehung namentlich an die Arbeiten zu erinnern, welche Dumas 1827 und 1828 gemeinschaftlich mit Boullay über den Weingeist, und 1834 gemeinschaftlich mit Peligot über den Holzgeist publicirte. — Die Untersuchungsweise, welche sich bei der Erforschung der einfacher zusammengesetzten organischen Körper bewährte, wurde endlich auch auf die complicirteren animalischen Substanzen anzuwenden versucht; Mulder's \*) Forschungen, und die Unter-

\*) Gerard Johannes Mulder ist 1802 zu Utrecht geboren. In den Schulen seiner Vaterstadt erhielt er den ersten Unterricht; durch seinen Vater einen praktischen Arzt zu Utrecht, wurde er zu dem Studium der Medicin und Chirurgie hingeleitet. 1819 bezog Mulder die Universität zu Utrecht, wo er sich neben der Medicin hauptsächlich mit dem Studium der Naturwissenschaften und der Mathematik beschäftigte. 1825 promovirte er als Doctor der Medicin und Pharmacie, und ließ sich als praktischer Arzt in Amsterdam nieder. 1826 verließ er diese Stadt wieder, um in Rotterdam eine Stelle als Lector der Physik bei der batavischen Gesellschaft anzutreten; außerdem wurde er hier auch mit dem botanischen Unterrichte im Apothekerverein beauftragt. 1827 wurde in Rotterdam eine klinische Schule errichtet, an welcher Mulder als Lector der Botanik und bald auch als Lector der Chemie angestellt wurde; außerdem lehrte er hier noch Pharmacie und Pharmacologie; neben der Botanik noch Zoologie und Arzneimittellehre. Von einer ausgedehnten Praxis als Arzt gebrängt, legte er letztere Lehrfächer 1830 nieder. Einem Rufe als Professor der Chemie nach Amsterdam (1832) folgte Mulder nicht; Professor der Chemie in Utrecht wurde er 1841. Von seinen Schriften heben wir hervor: Leerboek der scheikundige werktuigkunde (1832 — 33, 2 Theile), und Proeve eener algemeene physiologische Scheikunde (seit 1843; deutsche Uebersetzungen seit 1844). Selbstständig erschienen auch mehrere einzelne Vorlesungen von ihm (so 1844 Het streven der stof naar harmonie; in demselben Jahre De elementen; 1845 De stoffelyke wereld, een middel tot

suchungen, welche sich hieran knüpfen, sind hier hervorzuheben, aber weiter auf die Entwicklung einzugehen, in welcher auch dieser Theil der Chemie jetzt begriffen ist, würde über die Grenzen dieser Berichterstattung hinausführen.

Unsere Zeit sieht noch zu, wie sich das Gebiet der organischen Chemie immer mehr erweitert, wie die Untersuchungen in diesem Gebiete immer allgemeinere Wichtigkeit erhalten, wie für die Discussionen über chemische Classification u. a., für die Beantwortung von Fragen, die für die allgemeine Chemie fundamentale sind, den Resultaten, welche bei den Forschungen über organische Körper erlangt wurden, ein immer ausgedehnteres Stimmrecht vindicirt wird, und wie die organische Chemie eine immer größere Wichtigkeit für andere Wissenschaften erhält. Aus dem historischen Standpunkte läßt sich somit über diese Ausbreitung des Einflusses der organischen Chemie auf die Chemie im Allgemeinen noch nicht urtheilen; nur über die früheren Forschungen und Ansichten ist hier Genaueres mitzutheilen. Wir wollen hier zunächst untersuchen, nach welchen Ansichten man die organischen Substanzen von den unorganischen unterschied; wir haben die früheren Versuche durchzugehen, welche man anstellte, um die Zusammensetzung der organischen Verbindungen zu ermitteln, und welche Behauptungen hinsichtlich der rationellen Constitution (der näheren Bestandtheile) dieser Körper auf die Resultate gestützt wurden, die man bezüglich ihrer empirischen Constitution (der entfernteren Bestandtheile) erlangt zu haben glaubte.

Eine Unterscheidung der organischen Verbindungen von den unorganischen konnte in der Chemie zu jener Zeit nicht stattfinden, wo die Ausübung derselben lediglich die Darstellung des Steins der Weisen zum Zweck hatte, und wo keine Eintheilung der Scheidekunst nur auf der Unterscheidung der verschiedenen

Unterscheidung  
der organischen  
und der  
unorganischen  
Verbindungen.

hoogere ontwikkeling), welche zum Theil durch Uebersetzung auch bei uns verbreiteter geworden sind. Mulder ist noch der Verfasser zahlreicher einzelner Abhandlungen, welche in verschiedenen Zeitschriften zerstreut sind. Mit van Hall und Vrolik redigirte er 1826—1832 die *Bydragen tot de natuurkundige wetenschappen*; allein von 1833 bis 1836 und mit Wendebach von 1836 bis 1838 das *Natuur- en scheikundig archief*; mit Miquel und Wendebach das *Bulletin des sciences physiques et naturelles en Neerlande*; seit 1842 die *Scheikundige onderzoekingen gedaan in het laboratorium der Utrechtsche Hoogeschoel*.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Operationen beruhte. In den Schriften der Alchemisten wird der Essig von den Mineralsäuren nicht anders unterschieden, als diese unter sich; die Darstellung des Steins der Weisen versuchte man in der Bearbeitung mineralischer, vegetabilischer und animalischer Substanzen (vergl. Theil II, Seite 224 — 233); man hielt also die letzteren für nicht wesentlich verschieden von den ersteren, da doch die Hervorbringung eines mineralischen Körpers, die Verwandlung der unedlen Metalle in Gold, als das Ziel der ganzen Arbeiten angesehen wurde. — Die systematischen Schriftsteller aus dem Zeitalter der Alchemie bekümmerten sich ebenso wenig um den Unterschied der organischen Körper von den unorganischen; die ganze Chemie zerfällt z. B. nach Ripley (1471; vergl. Theil II, Seite 9) in die Ausübung der Calcination, Putrefaction, Exaltation u. s. f. Solche Operationen konnte man mit mineralischen und mit vegetabilischen oder animalischen Substanzen vornehmen; es war von diesem Standpunkte aus kein Grund vorhanden, die letzteren abgefordert von den ersteren zu betrachten.

In dem Zeitalter der medicinischen Chemie ließ man die gesammte Chemie zerfallen in die Lehre von den chemischen Operationen und in die Lehre von der Darstellung der chemisch eigenthümlichen Substanzen; so geschah dies z. B. von Libavius in dessen *Alchymia* (1595; vergl. Theil II, Seite 11). In dem ersteren Abschnitte war keine Rücksicht auf den Unterschied zwischen organischen und unorganischen Substanzen zu nehmen; in dem zweiten bot sich ebenso wenig Anlaß dazu, da man die verschiedenen chemischen Präparate, ohne Rücksicht auf ihre Herkunft, nach der Art ihrer Darstellung und nach ihren äußeren Eigenschaften classificirte. Unter den Extracten stehen die Quintessenz aus dem Arsenik (welche durch Bearbeitung desselben mit Kochsalz, Kalkochar, Eisenfeile u. a. dargestellt werden sollte) und die Quintessenz der Vegetabilien, z. B. der Weingeist; unter den Deles stehen die Dele aus den Vegetabilien, aus den Thieren und aus den Metallen (die Dele aus den Metallen waren z. B. die Destillationsproducte von Salzen derselben mit organischen Säuren [Essig] oder leicht zerfließliche Präparate; *oleum arsenici* wurde z. B. durch starkes Erhitzen von Salpeter mit Arsenik und durch Zerfließenlassen bereitet), obgleich Libavius selbst bemerkte, den dickflüssigen metallischen Präparaten komme die Bezeichnung Del eigentlich nicht zu.

Eine systematische Eintheilung der Chemie in mineralische, vegetabilische und animalische findet sich erst in dem Zeitalter der phlogistischen Theorie;

so B. gleich im Anfange desselben in N. Lémery's Cours de chymie (1675). Als Aufgabe der Chemie betrachtete dieser, die verschiedenen Substanzen kennen zu lernen, qui se rencontrent dans un mixte. Unter mixte versteht er die Naturproducte im Allgemeinen, und zwar unterscheidet er die Metalle, Mineralien, Erden und Steine als mineralische, die Pflanzen, Gummi- und Harzarten, Schwämme, die Früchte, Samen, Säfte, Blumen, Moose, die Manna und den Honig als vegetabilische, und die Thiere, ihre einzelnen Theile und Excremente als animalische mixtes. Um die verschiedenen chemisch eigenthümlichen Körper und die chemisch darzustellenden Arzneien zu classificiren, beachtet er also nur den Ursprung derselben, nicht die Zusammensetzung. Seine Classification ist oft, mit der jetzigen verglichen, fehlerhaft wegen zu großer Consequenz; die Destillationsproducte des Bernsteins, als eines Minerals, stehen in der Mineralchemie, alle Zersetzungsproducte des Weinstein, das Weinsteinöl (zerflüssenes kohlensaures Kali) und der vitriolisirte Weinstein (schwefelsaures Kali) in der Pflanzenchemie. Die Essigsäure steht unter den vegetabilischen Substanzen, aber von den essigsauren Salzen handelt er, inconsequent, in der Mineralchemie; ebenso von dem Destillationsproducten derselben. In der Thierchemie spricht er nur vom der Destillation der Vipern, des Urins, von dem Honig (ob er gleich im Anfang seines Werkes ihn zu den vegetabilischen Substanzen rechnet), und von der Destillation des Waxes.

Diese Art der Unterscheidung der chemischen Verbindungen, lediglich nach ihrem Ursprunge, blieb zunächst die herrschende. Die Begründer der phlogistischen Theorie, Becher und Stahl, suchten indeß bereits für die Substanzen, welche in den verschiedenen Naturreichen entstehen, auch einen Unterschied in der Zusammensetzung nachzuweisen; so meinte Becher in der Physica subterranea (1669), die Elemente seien zwar in allen Naturreichen dieselben, aber in den vegetabilischen und animalischen Substanzen auf eine verwickelte, in den mineralischen hingegen auf eine sehr einfache Art zusammengefügt. Stahl meinte in dem Specimen Becherianum (1702), in der Zusammensetzung der vegetabilischen und der animalischen Substanzen herrsche das wässerige und das brennbare Element vor. Daß diese beiden Elemente in den organischen Substanzen enthalten sind, wies man dadurch nach, daß sich aus ihnen bei der trocknen Destillation Wasser bildet und Asche zurückbleibt. Was in den ersten Lehrbüchern der phlogistischen Theorie als brennbare Körper im engeren Sinne zusammengefaßt wird, begreift

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

vorzugsweise solche Substanzen, die jetzt als organische bezeichnet werden; in Juncker's *Conspectus chemiae* (1730) werden als solche Substanzen neben dem Schwefel die Erdharze, die Pflanzenharze, die vegetabilischen Oele, der Kampher, das thierische Fett, die verschiedenen Arten Kohle u. s. w. zusammengestellt. — Auch Boerhave giebt in seinen *Elementis chemiae* (1732) für die Substanzen, welche die Chemie zu untersuchen habe, nur eine Eintheilung nach dem Ursprung, ohne die mineralischen, vegetabilischen und animalischen Substanzen nach einer allgemeinen Verschiedenheit in der Zusammensetzung zu trennen. Die vegetabilischen Säuren findet er nur insofern von den Mineralsäuren unterschieden, als diese letzteren Metalle auflösen können, welche von den ersteren nicht angegriffen werden (Gold, Silber und Quecksilber nämlich), und als die vegetabilischen Säuren durch den thierischen Organismus gänzlich umgeändert werden können, die mineralischen aber nicht. Macquer unterschied in seinem *Dictionnaire de chimie* (1778) die mineralischen Substanzen von den organisirten, vegetabilischen oder animalischen, nach der Zusammensetzung; in allen organischen Substanzen sei das Phlogiston in der Verbindung zu Del als näherer Bestandtheil enthalten, in den unorganischen nie. Auch die vegetabilischen Säuren verdanken nach ihm ihre auszeichnenden Eigenschaften einem Gehalt an olartigen Bestandtheilen, und er hielt es für wahrscheinlich, daß die vegetabilischen Säuren in mineralische übergehen würden, wenn man ihnen alles Phlogiston, was als Del in ihnen enthalten sei, entziehen könne. Diese Unterscheidung wurde indeß nicht allgemein anerkannt; sie behauptete namentlich Bergman in seiner *Sciagraphia regni mineralis* (1782), auch in den Mineralien komme das Phlogiston in olartiger Verbindung vor.

Lavoisier unterschied zuerst die organischen Verbindungen der Zusammensetzung nach richtiger von den unorganischen. In seinem *Traité élémentaire de chimie* (1789) gab er als Charakter der vegetabilischen Substanzen an, daß sie aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Er machte im Allgemeinen, und namentlich noch in Beziehung auf die vegetabilischen Säuren, darauf aufmerksam, daß diese drei Elemente in den vegetabilischen Körpern nicht zu denjenigen Substanzen als näheren Bestandtheilen vereinigt seien, welche man durch Einwirkung chemischer Agentien daraus darstellen könne; in den vegetabilischen Verbindungen sei weder Wasser, noch Kohlensäure, noch Del vorhanden, sondern nur die Elemente

derselben. In den animalischen Verbindungen seien außerdem noch Stickstoff und Phosphor als Elemente enthalten.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Mit der Erkenntniß der eben genannten Bestandtheile der organischen Substanzen wurde auch eine bessere Eintheilung derselben vorbereitet. Früher war diese ohne leitende Regel bald nach den chemischen, bald nach den physikalischen Eigenschaften gemacht worden; man hatte Säuren, Fette, Oele, Harze, Balsame, Zucker unterschieden, ohne einem bestimmten Eintheilungsprincipie zu folgen. Lavoisier versuchte zuerst, ein solches aufzustellen, wenn er auch noch in der Ausführung mancherlei Unrichtigkeiten beging, die in der Mangelhaftigkeit der damaligen Analyse und in einem allzu großen Vertrauen darauf, daß Körper von ähnlicher Herkunft auch dieselben Bestandtheile enthalten mögen, begründet waren. Lavoisier unterschied die organischen Substanzen, welche Sauerstoff enthalten, nach den chemischen Eigenschaften in Säuren und Dryde; die Unterabtheilungen machte er, namentlich für die Säuren, nach der Herkunft, weil mit ungleichem Ursprunge auch verschiedene Zusammensetzung verbunden sei; vegetabilische Säuren enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, animalische auch Stickstoff. Diese Eintheilung war mangelhaft, insofern zu den animalischen Säuren Körper gerechnet wurden (Milchsäure, Schleimsäure, Ameisensäure u. a.), in welchen bei genauerer Untersuchung kein Stickstoff nachzuweisen war; für mehrere vegetabilische Säuren wurde im Gegensatz hierzu behauptet, sie seien stickstoffhaltig, so von Hassenfranz für die Weinsäure, von Proust für die Essigsäure. Diese Widersprüche führten allmählig dahin, für die organischen Substanzen die Hauptabtheilungen nur nach dem chemischen Charakter anzunehmen (alle in stickstofffreie und stickstoffhaltige zu theilen, diese wieder in saure und nichtsaure u. s. w.) und erst in den Unterabtheilungen den Ursprung zu berücksichtigen.

Lavoisier's Definition der organischen Substanzen, als Verbindungen aus wenigen bestimmten Elementen, war bei weitem richtiger, als die seiner Vorgänger, aber sie war nicht erschöpfend; nach ihr könnte man unter die organischen Verbindungen Substanzen zählen, welche Lavoisier nicht dahin gehörig betrachtete, oder man müßte Substanzen der unorganischen Chemie zurechnen, die offenbar nicht dahin gehören. Nahm er an, ein organischer Körper müsse mindestens die drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, so mußte er Del und Wachs, als deren Bestandtheile er nur Kohlenstoff und Wasserstoff betrachtete, davon aus-

Unterscheidung der organischen und unorganischen Verbindungen.

schließen; nahm er jenes nicht an, so war kein Grund vorhanden, das Kohlenhaltige Wasserstoffgas oder andere solche Körper, selbst die Kohlensäure, als unorganische Verbindungen anzusehen. Mit der ersten Erkenntniß der wahren Zusammensetzung der organischen Verbindungen war also auch schon die Unsicherheit vorhanden, wie sie genügend zu definiren, und von den unorganischen zu unterscheiden seien. Das Bedürfniß einer solchen Eintheilung des Gebietes der Chemie, als eines Hilfsmittels für die Darstellung und Erlernung der Wissenschaft, war von jener Zeit an gefühlt und man versuchte ihm zu genügen; aber so oft man eine sichere Grundlage für eine solche Unterscheidung gewonnen zu haben glaubte, kam eine neue Entdeckung, welche ihre Unhaltbarkeit erwies. Mit dem Fortschreiten der organischen Analyse wies man in solchen organischen Körpern drei Bestandtheile nach, in welchem Lavoisier nur zwei angenommen hatte (z. B. für Del und Wachs); es bildete sich die Ansicht aus, alle organischen Verbindungen seien mindestens ternäre, während sich alle unorganischen als binäre betrachten lassen. Sie wurde von 1815 an durch Dulong's und Döbereiner's Untersuchungen der Kleefäure, durch Gay-Lussac's Untersuchung des Cyanäthylens, durch Th. v. Saussure's Analyse des Erdöls, Houtou-Labillardiere's Analyse des Terpenthinöls u. a. widerlegt. — Die dann vorzüglich beachtete Unterscheidung, daß sich die unorganischen Verbindungen aus ihren Elementen darstellen lassen, die organischen aber nicht, wurde durch Wöhler's Entdeckung der Darstellung des Harnstoffs aus Cyansäure und Ammoniak als nichtig dargelegt. Die spätere Unterscheidung beider Arten von Verbindungen beruht auf den neueren Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Substanzen; der Betrachtung, wie sich diese Ansichten entwickelten, müssen wir einige Angaben über die qualitative und quantitative Bestimmung der Elemente der organischen Substanzen vorausgehen lassen.

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Weitere Ansichten.

Die Veränderung organischer Körper durch die Hitze war Jahrhunderte hindurch der Ausgangspunkt zu den Betrachtungen über die Elemente jener Körper und aller Materie überhaupt. Die Anhänger des Aristoteles sahen in den Verbrennungsproducten des Holzes, in der Flamme, dem zum Vorschein kommenden Wasser, dem aufsteigenden Rauch und der zurückbleibenden Asche

die vier Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde, und glaubten, daraus sei das Holz zusammengesetzt gewesen. Die Alchemisten unterschieden das bei der Verbrennung sich Verändernde von dem dabei sich unverändert Verflüchtigen als Schwefel von Quecksilber, und später auch noch das unverändert Feuerbeständige als Salz, und betrachteten alle Substanzen als aus diesen drei Principien bestehend. So meint Libavius in dem ersten Theile seiner *Commentariorum Alchemiae* (um 1600) namentlich in Beziehung auf organische Substanzen: *Principia sunt Sal, Sulphur, Mercurius, ex quibus fiunt spiritus, liquoresque, olea, aquae essentialia.*

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Aeltere Ansichten.

Andere Chemiker stimmten zwar insofern mit den früheren überein, als auch sie die Hitze für das wirksamste Agens hielten, einen organischen Körper in seine Elementarbestandtheile zu zerlegen, aber sie glaubten, diese Zerlegung geschehe vollständiger durch das Erhitzen bei abgehaltener Luft. Beobachtungen über die Producte der trocknen Destillation organischer Substanzen lagen der Annahme von fünf Urbestandtheilen zu Grunde, für welche Le Fèvre in seinem *Traité de chymie* (1660), N. Lemeray in seinem *Cours de chymie* (1675) und andere Chemiker jener Zeit sich erklärten. In dem Wasser, in der sauren flüchtigen Flüssigkeit, in dem brennbaren Öle, in dem auflöslichen und in dem unauflöslichen Theile des Rückstandes nahmen sie die von ihnen angenommenen Elemente: das wässerige oder phlegmatische, das geistige oder mercurialische, das ölige oder schweflige, das salzige und das erdige. N. Lemeray sagt ausdrücklich, diese Elemente lassen sich leicht in den vegetabilischen und in den animalischen Substanzen nachweisen, schwieriger in den mineralischen; den Alkohol, den Rosmaringeist u. a. Substanzen betrachtete er als vorzüglich aus geistigem und schwefligem Princip zusammengesetzt. An dem Guajakholze zeigte er speciell, wie es durch die trockne Destillation in die fünf Principien zerlegt werde, und er sagt, man könne dieselben auf diese Weise aus allen Vegetabilien darstellen \*).

Gegen diese unrichtigen Meinungen wirkte nur wenig die Aufstellung anderer Ansichten um die Mitte des 17. Jahrhunderts, welche schwieriger

\*) Als ein Muster einer Analyse von einer organische Materien enthaltenden Substanz aus jener Zeit kann man die Untersuchung von N. Lemeray (in den Pariser Memoiren für 1707) über den Kuhharn betrachten. Diese Flüssigkeit war damals in Frankreich als Arzneimittel gebräuchlich; um ihre chemische Natur zu erforschen, destillirte Lemeray sie zur Trockne, und glühte und wog er den Rückstand. Das war die ganze Analyse.

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Aeltere Ansichten.

zu verstehen, und nicht richtiger waren. Einfach in ihrem Fundamentalsatz und unzureichend in den Anwendungen war van Helmont's Lehre, alle organischen Substanzen bestehen aus Wasser, welches sich in alle andere Körper, die sich aus jenen Substanzen ziehen lassen, verwandeln könne (vergl. Theil I, Seite 120 und Theil II, Seite 273). Wenn er aber auch annahm, aus Wasser bilden sich alle organischen Körper, so scheint er doch auch geglaubt zu haben, in den schon gebildeten derartigen Körpern seien andere näher Bestandtheile, vielleicht Wasser in umgeänderter Form, enthalten. Dem Vorurtheil seiner Vorgänger, daß die Bestandtheile durch die Einwirkung der Hitze isolirt werden, sich anschließend meinte er z. B., die Eichenkohle, welche bei dem Verbrennen ein Gas und Asche liefert, bestehe aus diesem Gas und aus Asche, und er suchte sogar das Verhältniß dieser näheren Bestandtheile quantitativ zu ermitteln (vergl. Theil III, Seite 280).

Zerlegung der zusammengesetzten organischen Körper in ihre näheren Bestandtheile.

Die Unrichtigkeit der Ansicht, das Feuer zerlege jeden organischen Körper in seine Bestandtheile, wurde besonders durch Boyle, in dessen *Chymista scepticus* (1661), dargethan; er zeigte hauptsächlich, daß das Feuer auf diese Körper anders bei Luftzutritt, als bei abgeschlossener Luft wirkt, und daß auf diese Art sich verschiedenartige Producte erhalten lassen, welche auf den Namen des mercurialischen oder schwefligen Principis Anspruch machen könnten, und von denen keines diese Bezeichnung wirklich verdient.

Die Erkenntniß dieser Wahrheit drang allmählig durch. L. Lemeroy machte in den Abhandlungen der Pariser Akademie für 1719 darauf aufmerksam, daß die Wärme die organischen Körper mehr verändere, als zerlege, und aus heilsamen und aus giftigen Pflanzen ganz dieselben Substanzen hervorbringe; in den animalischen Stoffen sei Säure enthalten, aber die Zerlegung durch das Feuer zeige dieselbe nicht an. Er rieth, die organischen Körper mittelst Auflösungs mittel zu zerlegen, und erst diese gewonnenen gleichartigen Substanzen werde man mit Nutzen der chemischen Analyse (durch das Feuer) unterwerfen können. In den zwei folgenden Jahren veröffentlichte er noch mehrere Abhandlungen, worin er diese Ansicht weiter ausführte. Während früher die Untersuchung der organischen Stoffe nur in dem Versuche, eine Art Elementaranalyse der ganzen Pflanzen oder Thiere anzustellen, bestanden hatte, suchte man jetzt, die schon vor der Zerlegung in diesen Körpern fertig gebildeten Bestandtheile abzuschneiden.

Diese Art analytischer Untersuchung war für die Vegetabilien schon

durch die Bestrebungen mehrerer Iatrochemiker vorbereitet worden; Paracelsus war bereits bemüht gewesen, aus den Pflanzen die arzneilich besonders wirksamen Bestandtheile, oder die Quintessenz, auszuziehen, Lachennius hatte vielfach über die Gewinnung des wesentlichen Salzes aus Gewürzkräutern gearbeitet. Diesen Versuchen, aus einer Pflanze einen Bestandtheil darzustellen, folgten nun im Anfange des 18. Jahrhunderts andere, mit dem Zweck, eine Pflanze in alle ihre näheren Bestandtheile zu zerlegen. Von den Chemikern des 18. Jahrhunderts wird namentlich Boerhave als derjenige genannt, welcher dazu anregte, nach der letzteren Art an der Zerlegung der Pflanzen zu arbeiten. Als nähere Bestandtheile, die man in dem Vegetabilien gefunden habe, werden von ihm in seinen *Elementis Chemicis* (1732) folgende Substanzen genannt: Spiritus Rector (das Aroma); oleum princeps hujus spiritus vera sedes; sal acidus; sal neuter; sal alcalinus fixus vel volatilis; oleum sali mistum saponis in modum; indeque ortus succus saponaceus; oleum tenacissime terrae inhaerens, neque inde temere separandum; terra denique sincera firma basis omnium; sunt haec, quae produxit de plantis, ostenditque, sana Chemia. Die Zahl der Pflanzenbestandtheile, welche man bei der Analyse als nähere unterschied, vergrößerte sich bald; 1797 betrachteten Deyeux und Baumelin als solche den Extractivstoff, den Schleim oder das Gummi, den Zucker, das wesentliche Salz oder die Säure, das fette oder fixe Del, das flüchtige oder wesentliche Del, den Kampher, das Harz, den Balsam, das Gummiharz, das elastische Gummi oder Harz, das Stärkemehl, den Kleber, das Holz oder den fibrösen Bestandtheil und den Gerbestoff. Wie die späteren Entdeckungen die Zahl solcher Bestandtheile noch größer werden ließen, ist bekannt.

Wir haben indeß hier weniger die Ansichten über die näheren Bestandtheile der Pflanzen, als diejenigen über die Elementarconstitution der organischen Stoffe überhaupt zu untersuchen. In letzterer Beziehung finden sich ziemlich bestimmte Begriffe bei den Begründern und Anhängern des phlogistischen Systems; um sie kennen zu lernen, müssen wir in das 17. Jahrhundert zurückgehen.

Becher, welcher die älteren Annahmen eines mercurialischen, eines schwefeligen und eines salzigen Elements in seiner Lehre von drei Elementararten, der mercurialischen, der brennbaren und der glasartigen, reproducirte,

Ansichten der Phlogistiker über die Elementarconstitution der organischen Körper.

Ansichten der Phlogistiker über die Elementarconstitution der organischen Körper.

nahm diese letzteren nebst dem elementaren Wasser in den mineralischen wie in den organischen Substanzen an. In den ersteren seien diese Elemente auf eine sehr einfache, in den letzteren auf verwickeltere Art zu verschiedenartigen näheren Bestandtheilen vereinigt, meint er in seiner *Physica subterranea* (1669). Auch Stahl ist in dem *Specimen Becherianum* (1702) der Ansicht, die organischen Substanzen müssen dieselben Elemente haben wie die unorganischen, denn die Pflanzen ziehen ihre Nahrung aus der Erde, also aus den Mineralien, und die Thiere aus den Pflanzen; nur walte in der Mischung der Substanzen, welche dem Pflanzen- und Thierreiche angehören, das wässerige Element und das Phlogiston vor; daß die hierher gehörigen Substanzen *materiam aqueo-phlogiston* enthalten, sei für sie charakteristisch. Die meisten organischen Substanzen betrachtete Stahl als aus salzigen (sauren) Theilchen, Phlogiston und Wasser bestehend, oder die beiden ersteren könnten zu Del vereinigt und so mit Wasser verbunden sein. Demgemäß galt in dem phlogistischen System der Weingeist als aus Del und Wasser, oder als aus Säure, Phlogiston und Wasser bestehend; das Del als aus Phlogiston, Säure, Wasser und vielleicht etwas Erde, oder nach Scheele als aus Phlogiston, Kohlensäure und Wasser bestehend u. s. f. Bei der speciellen Geschichte der einzelnen organischen Substanzen werden wir die Ansichten der Phlogistiker über die elementare Constitution derselben noch genauer untersuchen.

Entdeckung der wahren Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen.

Diese Ansichten wurden durch Lavoisier umgestürzt. Dieser benutzte die schon vor längerer Zeit gemachten Wahrnehmungen, daß bei der Verbrennung organischer Substanzen Kohlensäure und Wasser entstehen, und die von ihm oder zu seiner Zeit gemachten Entdeckungen, daß bei der Verbrennung der brennbare Körper sich mit Sauerstoff vereinigt, und daß Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff, und Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht; er kam zu dem Schlusse, daß die organischen Körper Kohlenstoff und Wasserstoff als elementare Bestandtheile enthalten.

Die Bildung der Kohlensäure bei der Verbrennung der Kohlen kannte schon van Helmont gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts und Black um die Mitte des 18. Jahrhunderts (vergl. Theil III, Seite 280 und 282). Priestley zeigte 1772, daß sich diese Luftart auch bei der Verbrennung von Lichtkerzen, von Weingeist, Aether u. a. bildet.

Das Entstehen von Wasser bei der Verbrennung von Del, Wachs

Holz, möglichst rectificirtem Weingeist u. a. hatte van Helmont gleichfalls schon bemerkt; die bei der Verbrennung von Weingeist sich zeigende Wasserbildung, welche auch Glauber gekannt zu haben scheint, war später durch Boyle in seinen *Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms* (1664) bestätigt worden; E. J. Geoffroy hatte ihrer 1718 in den *Pariser Memoiren* und Stahl in seinen *Experimentis, observationibus et animadversionibus CCC* (1731) erwähnt; Zunker hatte in seinem *Conspectus Chemiae* (1730) bereits angegeben, man könne diese Bildung von Wasser besonders dann wahrnehmen, wenn man den Weingeist in einer tubulirten Retorte verbrenne, so daß sich der entstehende Dunst nach der Vorlage hinziehe; Boerhave hatte in seinen *Elementis chemiae* (1732) über diesen Gegenstand weitläufig gehandelt (vergl. Theil III, Seite 274). Scheele gab in seiner *Abhandlung von Luft und Feuer* (1777) an, die Oele liefern bei der Verbrennung Kohlen- säure und Wasser, und er schloß, daß diese Substanzen nebst dem Phlogiston die Elementarbestandtheile der Oele seien.

Entdeckung der wahren Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen.

Nachdem Lavoisier von 1775 an nachgewiesen hatte, daß die Kohlen- säure aus Kohle und Sauerstoff bestehe, und Cavendish's Entdeckung, daß das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs Wasser sei, dem Ersteren 1783 bekannt geworden und von ihm bestätigt worden war, folgerte dieser noch 1783, in seiner (1784 in den *Schriften der Pariser Akademie* für 1781 publicirten) Arbeit über die Zerlegung des Wassers, der Weingeist müsse Kohlenstoff und Wasserstoff als Bestandtheile enthalten, da er bei der Ver- brennung Kohlen- säure und Wasser liefere. Zugleich gab er damals an, 16 Unzen (höchst rectificirten) Weingeistes geben bei der Verbrennung 18 $\frac{1}{2}$  Unzen Wasser.

Von nun an beschäftigte sich Lavoisier eifrig mit der Zerlegung von organischen Substanzen. Diese ersten Versuche in der Elementaranalyse der organischen Verbindungen haben ein um so größeres Interesse, da sie in der nächsten Zeit nach Lavoisier fast ganz vernachlässigt wurden; ich will hier Alles zusammenstellen, was mir aus den *Abhandlungen* dieses Gelehrten für diesen Gegenstand Wichtigkeit zu haben scheint.

Quantitative Analyse der organischen Verbindungen.

Lavoisier's Analysirmethode war fast immer folgende: Er bestimmte, wie viel Sauerstoff bei der Verbrennung einer bestimmten Quantität orga- nischer Substanz verbraucht wird, und außerdem, wie viel Kohlen- säure sich

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Lavoisier's  
Analysen (1784 bis  
1789).

dabei bildet. Von der Annahme ausgehend, es entstehe bei der Verbrennung nur Wasser und Kohlensäure, und das Gewicht der verbrannten Substanz und des verzehrten Sauerstoffs zusammengenommen müsse dem Gewicht der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers zusammengenommen gleich sein, ermittelte er, wie viel Wasser sich bildete, indem er das Gewicht der erzeugten Kohlensäure von der Summe der Gewichte der verbrannten Substanz und des verzehrten Sauerstoffs abzog. Aus den so gefundenen Quantitäten Wasser und Kohlensäure berechnete er dann den Gehalt der verbrannten Substanz an Wasserstoff und Kohlenstoff.

Dies Verfahren schlug er zuerst ein bei seiner (1784 in den Pariser Memoiren für 1781 veröffentlichten) Untersuchung über die Entstehung der Kohlensäure. Er ging hier von folgenden Annahmen aus, denen ich die jetzt für richtig gehaltenen Zahlen beisetze \*). Bei 28'' Barometerstand und 10° R. wiege

1 Cubitzoll Sauerstoff	0,47317	Gran	(richtiger 0,5152)
1 " Wasserstoff	0,03745	"	( " 0,0329)
1 " Kohlensäure	0,6950	"	( " 0,7083)
100 Theile Wasser enthalten	13,1	(richtiger 11,1)	Procente Wasserstoff.

Auf diese Annahmen gestützt suchte nun Lavoisier in der angeführten Abhandlung die Zusammensetzung der Kohlensäure, die von vegetabilischer Kohle und von Wachs (welche Körper er als nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt betrachtete) zu ermitteln. In eine mit Quecksilber gesperrte und mit Sauerstoff gefüllte Glocke wurde eine gewogene Kapsel mit Kohlen oder ein gewogenes Wachslicht gebracht, und diese Körper mittelst etwas Zunder und Phosphor, die daran befestigt waren, durch ein heißes gekrümmtes Eisen, mit welchem man durch das Quecksilber unter die Glocke fahren konnte, entzündet. Bestimmt wurden bei jedem Versuch die anfänglich angewandte Menge Sauerstoff, die Quantität des verbrannten Körpers (durch Wägung der Kapsel mit Kohlen oder des Wachslichtes nach der Verbrennung), das Volum der Luft unter der Glocke nach der Verbrennung, die Quantität Kohlensäure, die sich gebildet hatte (durch die Volumsverringerung auf Zusatz von kauftischem Alkali) und die Quantität

\*) Ein Pariser Cubitzoll entspricht 19,84 Cubiccentimetern. Das von Lavoisier in diesen Arbeiten gebrauchte Gewicht ist das alte französische Markgewicht, in welchem 1 Pfund = 16 Unzen, 1 Unze = 8 Drachmen (gros) 1 Drachme = 72 Gran (grains) ist; 18,83 grains sind = 1 Gramm.

unverändert gebliebenen Sauerstoffs. Hier die Einzelheiten von zwei <sup>Lavoisier's</sup> <sup>Analysen (1784 bis</sup> <sup>1789).</sup> Versuchen, nebst Lavoisier's (in den Decimalstellen abgekürzter) Berechnung.

Verbrennung von Kohle.

Ursprünglich angewandter Sauerstoff:	202,35 Cubikzoll
Volum der Luft nach der Verbrennung:	170,59 "
Volumverminderung der Luft durch kaust. Alf.:	96,66 "
Rückständiger Sauerstoff:	73,93 "
Verbrannte Kohle:	17,2 Gran.

Vor dem Versuche hatte man also:

Angewandten Sauerstoff:	202,35 Cubikzoll = 95,75 Gran
Angewandte Kohle:	17,2 "
Summe der Gewichte vor dem Verbrennen	<u>112,95 Gran.</u>

Nach dem Versuche hatte man:

Rückständigen Sauerstoff:	73,93 Cubikzoll = 34,76 Gran
Erzeugte Kohlensäure:	96,66 " = 67,18 "
Also erzeugtes Wasser:	11,01 "
Summe der Gewichte nach dem Verbrennen	<u>112,95 Gran.</u>

Es bestehen	11,01 Gran Wasser aus
	9,56 " Sauerstoff
und	1,45 " Wasserstoff.

In der angewandten Kohle sind also:	1,45 Gran Wasserstoff
	15,75 " Kohlenstoff
	<u>17,2 Gran Kohle.</u>

Es bestehen	67,18 Gran Kohlensäure aus
	15,75 " Kohlenstoff
	51,43 " Sauerstoff.

(Es ist nämlich  $95,75 - 34,76 - 9,56 = 51,43$ )

Oder es bestehen 100 Kohle aus	91,6 Kohlenstoff
	8,4 Wasserstoff.

100 Kohlensäure aus	23,5 Kohlenstoff (richtiger ist 27,3)
	76,5 Sauerstoff ( " " 72,7)

Verbrennung von Wachs.

Ursprünglich angewandter Sauerstoff:	194,797 Cubikzoll
Volum der Luft nach der Verbrennung:	150,300 "
Volumverminderung durch kaust. Alf.:	96,438 "
Rückständiger Sauerstoff:	53,512 "
Verbranntes Wachs:	21,75 Gran.

Lavoisier's  
Analysen (1784 bis  
1789).

Es vereinigten sich also 141,285 Cubikzoll Sauerstoff = 66,85 Gran  
Wachs = 21,75 »  
Summe der Gewichte vor dem Verbrennen 88,60 Gran.

Es bildeten sich 96,438 Cubikzoll Kohlenensäure = 67,08 Gran  
mithin an Wasser 21,52 »  
Summe der Gewichte nach dem Verbrennen 88,60 Gran.

21,52 Gran Wasser bestehen aus 18,696 Sauerstoff  
2,824 Wasserstoff.

21,75 Gran Wachs enthalten also 2,824 Wasserstoff  
18,926 Kohlenstoff

und 18,926 Gran Kohlenstoff müssen sich mit 66,85 — 18,696 = 48,154 Gran Sauerstoff zu Kohlenensäure vereinigt haben.

Es bestehen also 100 Wachs aus 87,035 Kohlenstoff (richtiger ist 81 Kohlenstoff  
und 12,965 Wasserstoff 14 Wasserstoff  
5 Sauerstoff)

100 Kohlenensäure aus 28,22 Kohlenstoff (richtiger ist 27,3)  
und 71,78 Sauerstoff ( » » 72,7).

Weitläufiger noch behandelte Lavoisier diesen Gegenstand in einer Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Weingeist, dem Del und anderen brennbaren Körpern, welche in den (1787 publicirten) Schriften der Pariser Akademie für 1784 enthalten ist. Die Analysen, welche er hier mittheilt, wurden auf die eben angegebene Weise angestellt; die Berechnung weicht etwas ab, indem Lavoisier hier das Gewicht von 1 Cubikzoll Sauerstoffgas = 0,5 Gran setzt (richtiger ist 0,5152), und annimmt, im Wasser seien 15 Procent (richtiger ist 11,1) Wasserstoff und in der Kohlenensäure 28 (richtiger 27,3) Kohlenstoff enthalten.

Die erste Analyse betrifft den Weingeist; zur Zerlegung dieses Körpers eignete sich, wie Lavoisier auch richtig selbst bemerkt, die angewandte Methode am wenigsten, weil Verdampfung der Substanz dabei nicht zu vermeiden ist. Er glaubte, der Weingeist enthalte ungefähr 28,5 Procent Kohlenstoff auf 8 Wasserstoff und 63,5 darin enthaltenes Wasser. Obgleich nicht angegeben ist, von welchem specifischen Gewichte der angewandte Weingeist war, so ließe sich doch mit Lavoisier's Angabe vergleichen, wie viel Wasserstoff und wie viel seinen Elementen nach darin vorhandenes unfertig gebildetes Wasser in 100 Theilen eines Weingeistes enthalten ist, welcher 28,5 Procent Kohlenstoff enthält. Da jedoch die Analyse ungenau sein mußte, abgesehen von der irrthümlichen Berechnung wegen der zu gro

dem Annahme des Wasserstoffgehaltes des gebildeten Wassers, so scheint mir eine solche Vergleichung unnöthig zu sein. Lavoisier's  
Analysen (1784 bis  
1789).

Anders ist es mit Lavoisier's Analysen des Baumöls und des Waxes; die unmittelbaren Resultate, welche er hier erlangte, sind ein glänzender Beweis seiner Geschicklichkeit im Experimentiren; ganz richtige Folgerungen aus ihnen zu ziehen, verhinderte ihn nur seine unrichtige Annahme über die Zusammensetzung des Wassers.

In zwei Versuchen über die Verbrennung des Waxes erhielt Lavoisier folgende Zahlen, denen ich hier seine Berechnung beifüge.

	I.	II.
Menge des verzehrten Sauerstoffs in Cubizollen	133,10	141,29
in Granen	66,55	70,64
Menge der erzeugten Kohlensäure in Cubizollen	90,046	96,48
in Granen	62,58	67,08
Gewicht des verbrannten Waxes in Granen	21,90	21,75
Also Gewicht des erzeugten Wassers	25,87	25,31
	(66,55 + 21,90)	(70,64 + 21,75)
	— 62,58	— 67,08
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Menge Kohlensäure	17,52	18,78
Wasserstoffgehalt der erzeugten Menge Wasser	3,88	3,80
	21,40	22,58

Die Summe der so berechneten Quantitäten Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt nahe überein mit dem Gewicht des verbrannten Waxes; sie ist einmal größer, einmal kleiner. Lavoisier scheint hierdurch in der Idee bestärkt worden zu sein, das Wachs enthalte nur Kohlenstoff und Wasserstoff. Die größere Uebereinstimmung der Resultate in Betreff des Wasserstoffs scheint ihn verleitet zu haben, die Bestimmung dieses Elementes für sicherer zu halten, als die des Kohlenstoffs; er zog vor, den letzteren aus der Differenz zu ermitteln, und er nahm an, es bestehen

21,90 Gran Wachs	21,75 Wachs
aus 3,88 Wasserstoff	aus 3,80 Wasserstoff
und 18,02 Kohlenstoff	und 17,95 Kohlenstoff

oder für 100 Theile sei die Zusammensetzung des Waxes

82,3 Kohlenstoff	82,5 Kohlenstoff
17,7 Wasserstoff	17,5 Wasserstoff.

Berechnet man Lavoisier's unmittelbare Data ganz nach seiner Art, aber mit Zugrundelegung der jetzt angenommenen Bestimmungen über

Lavoisier's  
Analysen (1784 bis  
1789).

die Schwere der Gase (alle Messungen gehen, wie schon bemerkt, auf 10<sup>0</sup> R.) und die Zusammensetzung der Kohlensäure und des Wassers, so findet man Folgendes:

	I.	II.
Gewicht des verbrannten Wachses	21,90	21,75
Gewicht des verzehrten Sauerstoffs	68,57	72,79
Gewicht der erzeugten Kohlensäure	63,78	68,34
Gewicht des erzeugten Wassers	26,69	26,20
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure	17,39	18,64
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers	2,97	2,91
Das Deficit als Sauerstoff berechnet	1,54	0,20
Procentische Zusammensetzung des Wachses	$\left. \begin{array}{l} 79,4 \\ 13,6 \\ 7,0 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 85,7 \text{ Kohlenstoff} \\ 13,4 \text{ Wasserstoff} \\ 0,9 \text{ Sauerstoff} \end{array} \right\}$

Nach den neueren Untersuchungen sind in dem Wachs etwa 81 Procente Kohlenstoff, 14 Wasserstoff und 5 Sauerstoff enthalten.

Folgende Zahlen erhielt Lavoisier bei der Verbrennung des Baumöls und bei seiner Berechnung dieser Resultate:

Menge des verzehrten Sauerstoffs: 124 Cubitzoll =	62,00 Gran
Menge der erzeugten Kohlensäure 79,5 » =	54,25 »
Menge des verbrannten Baumöls . . . . .	19,25 »
Also Menge des erzeugten Wassers . . . . .	27,00 »
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure . . .	15,20 »
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers . . .	4,05 »
	19,25 Gran.

Hier stimmt die Summe der nach Lavoisier's Berechnung gefundenen Quantitäten Kohlenstoff und Wasserstoff genau mit der angewandten Menge Baumöl überein. Lavoisier schloß aus dieser Analyse, das Baumöl enthalte 78,9 Procente Kohlenstoff auf 21,1 Procente Wasserstoff.

Berechnet man die von Lavoisier bei dem Versuch unmittelbar erhaltenen Resultate mit Zugrundelegung der jetzt angenommenen Bestimmungen, so findet man:

Gewicht des verzehrten Sauerstoffs . . . . .	63,88 Gran
Gewicht des verbrannten Baumöls . . . . .	19,25 »
Gewicht der erzeugten Kohlensäure . . . . .	56,31 »
Also Gewicht des erzeugten Wassers . . . . .	26,78 »
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure . .	15,36 »
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers . . .	2,97 »
Das Deficit, als Sauerstoff berechnet . . . . .	0,92 »
Die procentische Zusammensetzung des Baumöls	$\left. \begin{array}{l} 79,8 \text{ Kohlenstoff (77,2)} \\ 15,4 \text{ Wasserstoff (13,4)} \\ 4,8 \text{ Sauerstoff (9,4)} \end{array} \right\}$

Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die, welche Gay-Lussac Lavoisier's  
Analysen (1784 bis  
1789). und Thénard 1809 für die Zusammensetzung des Baumöls fanden.

Lavoisier's Analysen waren also in ihren unmittelbaren Ergebnissen so genau, daß man sie den Versuchen aller anderen während der folgenden 20 Jahre über denselben Gegenstand arbeitenden Chemiker mindestens an die Seite stellen kann. Die Berechnung dieser Ergebnisse gab ein approximativ richtiges Resultat nur für den Kohlenstoffgehalt der untersuchten Substanz, ein ganz irriges gab sie für den Wasserstoffgehalt, der nach dem irrthümlich viel zu groß angenommenen Wasserstoffgehalt des Wassers zu hoch ausfallen mußte. Lavoisier fand also nach seiner Berechnungsweise zu viel Wasserstoff, und in Folge dessen zu wenig Sauerstoff; daß der letztere in dem Wachs und dem Baumöl enthalten sei, entging ihm sogar gänzlich.

Im Allgemeinen jedoch betrachtete Lavoisier die vegetabilischen Substanzen als aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, und die Erkenntniß dieser Zusammensetzung befähigte ihn, in den (1788 publicirten) Memoiren der Pariser Akademie für 1786 die Entstehung der Producte bei der trocknen Destillation organischer Körper zu erklären. Die Abhandlung handelt der Ueberschrift nach von der Zerlegung des Wassers durch vegetabilische und animalische Substanzen. Lavoisier verfolgt hier dasselbe Ziel, welches sich Boyle, über hundert Jahre früher, vorgesetzt hatte: zu beweisen, daß die Körper, welche bei der trocknen Destillation der organischen Verbindungen auftreten, nicht als nähere Bestandtheile schon gebildet in diesen Verbindungen vorhanden seien. Ein organischer Körper, welcher eine dreifache Verbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sei und noch etwas schon gebildetes Wasser enthalte, gebe bei dem Erhitzen Kohlen säure und brennbares Gas, indem das Wasser zerlegt werde, indem überhaupt bei der Erhitzung aller vorhandene Sauerstoff sich mit Kohlenstoff zu Kohlen säure vereinige, und der so frei werdende Wasserstoff, noch etwas Kohle aufnehmend, als Gas entweiche. Del entstehe, indem sich Wasserstoff mit mehr Kohlenstoff verbinde. So entwickelte Lavoisier dann später stets anerkannten Satz, daß die bei der trocknen Destillation organischer Verbindungen sich bildenden Producte nicht die näheren Bestandtheile jenen sind, sondern nur aus denselben, aber in verschiedenen Proportionen zu verschiedenen Körpern vereinigten, Elementen wie jene bestehen.

In welcher Weise Lavoisier solche Substanzen analysirte, die weniger trennbar als die oben genannten sind, weiß ich nicht. Doch muß er es

Lavoisier's  
Analysen (1784 bis  
1789).

versucht haben, denn in seinem *Traité élémentaire de chimie* (1789) giebt er die Resultate von einer Analyse des Zuckers. Diese sind in jeder Beziehung irrig, wie eine Vergleichung mit den beigegebenen richtigen Zahlen zeigt. 100 Zucker sollen nach Lavoisier bestehen aus

28 Kohlenstoff (42,1)

8 Wasserstoff ( 6,4)

64 Sauerstoff (51,5)

In dieser Schrift nennt er auch bereits den Stickstoff als einen elementaren Bestandtheil der animalischen Substanzen, ebenso den Phosphor.

Lavoisier war nicht allein der Begründer der Elementaranalyse der organischen Verbindungen, er entdeckte nicht allein eine Analysemethode, welche im Wesentlichen noch lange nach ihm befolgt wurde, sondern sein Scharfsinn ließ ihn bereits Vieles beachten und versuchen, dessen Ausführung in neuerer Zeit die Elementaranalyse sicherer und leichter gemacht hat. Er bereits erkannte, von welcher Wichtigkeit es sei, die Menge des bei der Analyse sich bildenden Wassers direct zu bestimmen; er bereits erhitzte verbrennliche Materien mit Metalloxyden, um aus der Quantität der gebildeten Kohlensäure den Kohlenstoffgehalt der ersteren zu ermitteln. Bei der Berichterstattung über die verschiedenen Analysemethoden, wo diese Verbesserungen in Anwendung kamen, werde ich genauer angeben, wie schon Lavoisier auf sie hingewiesen hatte.

Nach Lavoisier's Tode war unter den ihn überlebenden Chemikern keiner, welcher sich so wie jener mit diesem Gegenstande beschäftigt hätte. In Deutschland war zu jener Zeit das Lavoisier'sche System überhaupt noch lebhaft bestritten. Viele Chemiker hielten hier die auf genaue Versuche gestützten Ansichten dieses Gelehrten über die Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen für unwahrscheinlicher, als die unbestimmte Behauptung Westrumb's (1789), die Resultate der völligen Zerlegung der vegetabilischen Säuren seien Phosphorsäure und Luftsäure (Kohlensäure). Die wenigen Anhänger Lavoisier's in Deutschland waren beschäftigt mit der Vertheidigung des ganzen Systems, und fanden nicht Zeit, an der Ausbildung eines unentwickelten einzelnen Theiles desselben zu arbeiten. — Auch in Frankreich bekümmerte man sich wenig mehr um die Elementaranalyse; man führte die von Lavoisier gewonnenen Resultate an, ohne sich viel um ihre Berichtigung oder um ihre Vielfältigung zu bemühen. Fourcroy gab in seinem *Système des connaissances chimiques* (1802) 27

nach Versuchen von ihm und Bauquelin bestehen 100 Gummi aus 23,08 Kohlenstoff, 11,54 Wasserstoff und 65,38 Sauerstoff; 100 Kleesäure aus 13 Kohlenstoff, 10 Wasserstoff und 77 Sauerstoff. Beide Analysen sind ganz unrichtig; die Genauigkeit der letzteren bezweifelte schon Berthollet in seiner *Statique chimique* (1803), welcher hier auch meinte, in dem Zucker sei mehr Kohlenstoff enthalten, als Lavoisier angegeben habe; wohl gegen 33 Procent, welche Zahl er aber auch nicht für sicher hielt.

Um das Jahr 1806 fingen erst wieder einige Chemiker an, sich mit der Elementaranalyse organischer Verbindungen zu beschäftigen. Das Verfahren, was sie einschlugen, bestand im Allgemeinen darin, die Substanzen in Dampfgestalt mit Sauerstoffgas zu mischen und das Gemenge wie eine Gas Mischung zu analysiren, oder darin, die Substanzen durch ein glühendes Rohr zu leiten, in Kohle und permanente Gase zu verwandeln und diese zu analysiren. Lh. v. Saussure legte 1807 der Pariser Akademie seine Versuche über die Zerlegung des Alkohols und des Aethers vor. Zur Zerlegung des Alkohols wandte er drei Methoden an: 1) Die von Lavoisier schon versuchte, Weingeist in Sauerstoff in einer Lampe zu verbrennen. 2) Eine bestimmte Quantität Sauerstoffgas, welcher eine bekannte Menge Weingeistdampf beigemengt war, mit einem bekannten Volum Wasserstoff detoniren zu lassen; er bestimmte, wie viel Kohlen Säure sich bildet, und wie viel Sauerstoff zur Verbrennung der vorhandenen Menge Alkohol nöthig ist (das letztere durch Subtraction des zur Verbrennung des zugesetzten Wasserstoffs nöthigen Sauerstoffs von der ganzen Menge Sauerstoff, die bei der Detonation sich zu Kohlen Säure und Wasser verband). 3) Indem er Alkohol durch ein glühendes Porzellanrohr streichen ließ, wo sich Wasser, ein brennbares Gas, Kohlenstoff und sehr wenig Del bildeten, deren Quantitäten bestimmt wurden. Der Kohlenstoff des gebildeten Deles wurde durch Schätzung bestimmt, das brennbare Gas nach gewöhnlicher Weise analysirt. — Die nach 1) erhaltenen Resultate erklärte Saussure selbst für ungenau; wie nach 3) erhaltenen hielt er für die richtigsten; er glaubte noch, daß in dem Alkohol auch Stickstoff enthalten sei, und behauptete auch, es seien darin unorganische Körper (Kalz und Kali) vorhanden. — Den Aether analysirte er nur nach den zwei letzteren Methoden, hielt aber die auf Zerlegung des Aethers in einer glühenden Röhre beruhende hier für ungenau, weil sich vieles Del von unbekannter Zusammensetzung bilde. — Seine Resultate waren, verglichen mit den (in Klammern eingeschlossenen) richtigen Zahlen:

Lh. v. Saussure's Analysen  
(1807).

	nach 1.	nach 2.	nach 3.	
für den Alkohol	Kohlenstoff	36,9	42,8	43,65 (52,2)
	Wasserstoff	15,8	15,8	14,94 (13,0)
	Sauerstoff	47,3	41,4	37,85 (34,8)
	Stickstoff			3,52
	Aische			0,04
für den Aether	Kohlenstoff		58,2	(64,9)
	Wasserstoff		22,1	(13,5)
	Sauerstoff		19,7	(21,6)

In solcher Weise mittelst des Eudiometers wurden zu jener Zeit noch mehrere Analysen ausgeführt; so z. B. 1807 von Thénard über verschiedene Aetherarten. Berthollet suchte 1810 die quantitative Zusammensetzung vegetabilischer Substanzen dadurch genau zu ermitteln, daß er sie möglichst getrocknet der Destillation unterwarf und die Zersetzungsproucte durch eine glühende Porzellanröhre streichen ließ, um sie ganz in Kohle und Gase zu verwandeln, welche letzteren er dann eudiometrisch analysirte; er gab darnach die Zusammensetzung des Zuckers und der (an Kalk gebundenen) Dralsäure, und gelangte zu ziemlich annähernd richtigen Resultaten. Wichtiger indes, als die specielle Aufzählung aller dieser Vorarbeiten für die Erkenntniß der Zusammensetzung organischer Substanzen, ist die Angabe der Analysemethode von Gay-Lussac und Thénard, durch welche jene Erkenntniß unglaublich bedeutendere Fortschritte machte.

Berthollet's  
Analysen (1810).

Gay-Lussac's  
und Thénard's  
Analysen (1810).

Gay-Lussac und Thénard führten zuerst die Idee aus, die zu analysirende organische Substanz mit einem Körper zu erhizen, welcher Sauerstoff chemisch gebunden enthält, und ihn bei dem Erhizen abgiebt, so daß dadurch der Kohlenstoff und der Wasserstoff der zu analysirenden Substanz oxydirt werden. Sie wählten dazu chloresäures Kali an, von welchem sie ein bestimmtes Gewicht mit einer gewissen Menge der zu untersuchenden Substanz mischten, und in die Form von kleinen Kugeln brachten. Diese Mischung verbrannten sie in einer aufrecht stehenden, unten glühenden Röhre, welche an ihrem oberen Ende mit einem Hahn verschlossen war, der nicht durchbohrt, sondern nur mit einer Grube versehen war; so konnten sie mittelst dieses Hahns ein Kügelchen nach dem anderen in die Röhre bringen und verbrennen lassen, ohne daß die atmosphärische Luft sich mit den Verbrennungsproucten mengen konnte. An die Verbrennungsröhre war seitwärts eine dünnere Röhre angebracht, durch welche die entweichenden Gase unter Glocken, die mit Quecksilber gefüllt waren, geleitet wurden. Nachdem

in dem Apparat einige Kugeln der Mischung aus chloresurem Kali und organischer Substanz verbrannt worden waren, um die atmosphärische Luft aus der Verbrennungsröhre zu entfernen, wurde eine gewogene Menge der Mischung verbrannt, und das hier sich entwickelnde Gas aufgefangen. Von der Mischung war bekannt, wie viel chloresures Kali und wie viel organische Substanz darin enthalten waren, also auch, wie viel Sauerstoffgas das erstere für sich bei der Zersetzung hätte geben müssen; es wurde bestimmt, wie viel Sauerstoffgas in dem erhaltenen Gas enthalten war, und so ermittelt, wie viel Sauerstoff sich bei der Verbrennung mit der organischen Substanz verbunden hatte; es wurde untersucht, wie viel Kohlensäure in dem erhaltenen Gas enthalten war, und das Gewicht derselben von der Summe der Gewichte des verzehrten Sauerstoffs und der angewandten organischen Substanz abgezogen, gab an, wie viel Wasser sich gebildet hatte. Daraus, wie viel Wasser und wie viel Kohlensäure eine gewisse Menge der organischen Substanz bei der Verbrennung gab, ließ sich ihr Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt berechnen. War die Substanz stickstoffhaltig, so wurde sie mit möglichst wenig chloresurem Kali verbrannt, um die Drydation des Stickstoffs zu vermeiden, und es wurde gesucht, wie viel Stickstoff in dem sich entwickelnden Gas enthalten war.

Die Resultate, welche Gay-Lussac und Thénard auf diese Weise erhalten hatten, legten sie im Anfang des Jahres 1810 der Pariser Akademie vor. Sie hatten 15 stickstofffreie Körper (Rohrzucker, arabisches Gummi, Stärkemehl, Milchsucker, Eichenholz, Buchenholz, Terpenthinharz, Copal, Wachs, Baumöl, Schleimsäure, Kleesäure, Weinsäure, Citronensäure und Essigsäure; die Säuren in ihrer Verbindung mit Kalk oder Baryt) und 4 stickstoffhaltige Körper (Fibrin, Albumin, Casein und Gelatine) untersucht. Viele von diesen Analysen sind sehr genau; einige wurden mit Substanzen angestellt, welche noch Wasser enthielten (so die der Kleesäure mit kleeurem Kalk, der bei 100° getrocknet noch 1 Atom Wasser enthielt).

Einen weiteren bedeutenden Fortschritt machte die Elementaranalyse organischer Verbindungen durch Berzelius' Arbeiten. Während man bisher immer auf den Wasserstoffgehalt der zu untersuchenden Substanz aus dem Gewichte des nur indirect bestimmten, bei dem Verbrennen sich bildenden Wassers geschlossen, und die erzeugte Kohlensäure immer nur dem Volumen nach bestimmt und dann auf Gewicht reducirt hatte, zeigte Berzelius (1814), wie man beide Verbrennungsproducte, das Wasser und die Kohlen-

Gay-Lussac's  
und Thénard's  
Analysen (1810).

Berzelius'  
Analysen (1814).

Berzelius' Analyse (1814).

säure, direct dem Gewichte nach bestimmen könne. Schon Lavoisier hatte in seiner Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit Weingeist, Del und anderen Körpern (1787) darauf aufmerksam gemacht, von welchem Vortheil es sein müsse, wenn man das bei der Verbrennung entstehende Wasser geradezu wägen könne, statt es durch den Verlust zu bestimmen; aber bis zu Berzelius hatte kein Chemiker jenes ausgeführt. Berzelius' Analysirmethode bestand damals darin, die zu analysirende Substanz mit einer Mischung aus chlorsaurem Kali und Chlornatrium innig zu mengen, das Gemenge in einer Glasröhre zu erhitzen, das entstehende Wasser für sich und in einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre aufzufangen, das sich entwickelnde Gas unter einer mit Quecksilber gefüllten Glocke zu sammeln, und ein gewogenes, mit Kali gefülltes Gefäß hineinzubringen, um die Kohlensäure zu binden und wägen zu können. Die Gewichtszunahme dieses Gefäßes und der zur Auffammlung des Wassers bestimmten Apparate ließen ihn erkennen, wie viel Kohlensäure und wie viel Wasser sich bei der Verbrennung gebildet hatten, oder wie viel Kohlenstoff und wie viel Wasserstoff in der analysirten Substanz enthalten waren. Auf diese Weise analysirte er damals 14 stickstofffreie Substanzen (Citronensäure, Weinstein säure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Gallussäure, Schleimsäure, Benzoesäure, Tannin, Rohrzucker, Milchsucker, arabisches Gummi, Stärkemehl).

Th. v. Saussure's Analyse (1814).

Gay-Lussac's und Thénard's Methode sowohl, als die durch Berzelius befolgte, eignete sich nicht zur Analyse von flüchtigen Körpern; für diese wandte man immer noch die früher versuchten an. Th. von Saussure legte der Pariser Akademie 1814 neue Versuche über die Zusammensetzung des Alkohols und des Aethers vor; den ersteren hatte er jetzt nur durch Zersetzung in glühenden Röhren und Untersuchung der Zusammensetzung der Zersetzungsproducte analysirt, den Aether durch Detonation von Aetherdampf mit Sauerstoffgas. Er fand so die Zusammensetzung von

	Alkohol.	Aether.
Kohlenstoff	52,0 (52,2)	68,0 (64,9)
Wasserstoff	13,7 (13,0)	14,4 (13,5)
Sauerstoff	34,3 (34,8)	17,6 (21,6)

welche Zahlen den beigefügten richtigen schon sehr nahe kommen.

Auch Gay-Lussac zerlegte 1815 die Blausäure, indem er den Dampf derselben mit Sauerstoff detoniren ließ. Doch gebrauchte er auch schon zu

Analyse jener Säure das Kupferoxyd; mit der Anwendung dieses Körpers an die Stelle des chlorsauren Kali's war ein weiterer Schritt gethan, die Elementaranalyse ihrer Vervollkommnung entgegenzuführen.

Schon Lavoisier hatte organische Substanzen mit solchen Metall-Anwendung des Kupferoxyds zur Elementaranalyse.oxyden, die ihren Sauerstoff bei erhöhter Temperatur leicht an verbrennliche Körper abgeben, erhitzt, um die Zusammensetzung jener Substanzen zu ermitteln. In seiner Abhandlung über die Entstehung der Kohlensäure (1784) beschrieb er, wie er Kohlenpulver mit Quecksilberoxyd oder mit Mennige gemischt erhitzte, und aus der Quantität der erzeugten Kohlensäure und der verbrannten Kohle oder des verzehrten Sauerstoffs die Zusammensetzung der Kohlensäure bestimmte. Bei der Verbrennung mit Mennige bestimmte er das Gewicht derselben und das der zugesetzten Kohle, das Gewicht des bei der Verbrennung reducirten Bleies und das der unverbrannt gebliebenen Kohle, und die Menge der sich entwickelnden Kohlensäure; er konnte so darauf schließen, wie viel Wasser sich gebildet habe, und er gab auch an, wie viel Kohlenstoff und wie viel Wasserstoff die analysirte Kohle enthalte. Lavoisier hatte so die noch jetzt hauptsächlich befolgte Methode, organische Substanzen zu analysiren, angebahnt, aber weder er, noch die zunächst nach ihm sich mit diesem Gegenstande beschäftigenden Chemiker gingen auf diesem Wege weiter fort. Gay-Lussac und Thénard sagten 1810 bei der Darlegung ihres analytischen Verfahrens, daß die vollständige Verbrennung organischer Substanzen auf zwei Arten zu erreichen sei, durch Erhitzen mit Metalloxyden, die ihren Sauerstoff leicht abgeben, oder mit chlorsaurem Kali; durch wenige Versuche seien sie überzeugt worden, daß das letztere Hülfsmittel das vorzüglichere sei. Berzelius hatte 1811 versucht, die Salze organischer Säuren durch Erhitzen mit braunem Bleioxyd zu zerlegen, und die Zerlegungsproducte durch Chlorcalcium und durch Kalkwasser aufzufangen; die Resultate einiger solcher Analysen publicirte er 1812, nachher zog er den Gebrauch des chlorsauren Kali's dem des Bleisuperoxyds vor.

Bald jedoch fand man das Kupferoxyd noch anwendbarer, zunächst für stickstoffhaltige Substanzen. Gay-Lussac wandte es 1815 an, um die Blausäure und das Cyan zu analysiren. Die Blausäure zerlegte er, indem er den Dampf derselben über glühendes Kupferoxyd leitete und für das entstehende Gas das Verhältniß des Stickstoffs zur Kohlensäure ermittelte. Noch mehr näherte sich dem heutigen Verfahren seine Analyse des Cyans; in eine Glasröhre gab er Cyanquecksilber, darauf Kupferoxyd, darauf metal-

Anwendung des  
Kupferoxyds zur  
Elementaranalyse.

liches Kupfer, um eine etwa gebildete Drydationsstufe des Stickstoffs wieder zu zerlegen; er erhitzte erst das Kupfer und das Kupferoxyd, dann das Cyanquecksilber; für das sich entwickelnde Gas bestimmte er das Verhältniß des Kohlen säure- zum Stickstoffgehalt. Auf ähnliche Weise suchte er noch 1815 das Verhältniß des Kohlenstoffs zum Stickstoff in der Harnsäure zu ermitteln; er gab damals auch an, wenigstens schon zwei Jahre früher Chevreul mit dem Gebrauche des Kupferoxyds zur Zerlegung vegetabilischer und animalischer Substanzen bekannt gemacht zu haben.

Von 1815 an wurde das Kupferoxyd als das gewöhnliche Mittel zur Analyse der organischen Verbindungen angewandt; seine Vorzüglichkeit zur Zerlegung auch solcher Substanzen, die keinen Stickstoff enthalten, zeigt hauptsächlich Döbereiner. Die Zerlegung durch Erhitzen mit Kupferoxyd ließ Saussure's Versuch, auch die schwer verbrennlichen Körper durch Erhitzen in reinem Sauerstoffgas zu analysiren, nicht in allgemeineren Gebrauch kommen. Wir können hier nicht auf eine Beschreibung der verschiedenen Apparate und Verfahrensweisen zur Anwendung des Kupferoxyds eingehen, welche von jener Zeit bis dahin, wo Liebig der organischen Analyse den möglichsten Grad von Einfachheit und Sicherheit gab (vergl. Seite 430 f. des I. Theils), vorgeschlagen und versucht wurden. Hier sollte nur gezeigt werden, wie die organische Analyse begründet wurde, und welcher Art die ersten Bestrebungen waren, die den späteren Analysemethoden als Vorarbeiten dienen.

Benutzung der  
Stöchiometrischen  
Gesetze zur Con-  
trolle der Elementar-  
analyse.

Einen wichtigen Anhaltspunkt für die organische Analyse gab die Beweisführung, daß auch die organischen Verbindungen den stöchiometrischen Gesetzen unterworfen sind. Die Anwendung der Stöchiometrie auf die organische Chemie verdanken wir Berzelius. Zwar hatte schon Richter (vergl. Theil II, Seite 359 — 366) bewiesen, daß die organischen Säuren bei der Bildung von neutralen Salzen dieselben Gesetze befolgen, wie die unorganischen, und auch für mehrere der ersteren das Äquivalentgewicht zu bestimmen gesucht, und auch Dalton hatte schon in seinem *New System of Chemical Philosophy* (1808) angenommen, die organischen Verbindungen seien nach einfachen Multiplern der Atomgewichte der Bestandtheile zusammengesetzt, aber von keiner einzigen solchen Verbindung war die atomistische Zusammensetzung genau bekannt. Berzelius zeigte von 1812 an, daß die organischen Verbindungen wirklich nach stöchiometrischen Gesetzen

zusammengesetzt sind, daß in den neutralen Salzen der organischen Säuren der Sauerstoffgehalt der Säure ein einfaches Multiplum von dem Sauerstoffgehalt der Basis ist u. s. f. Er zuerst zeigte die Wichtigkeit der Bestimmung des Atomgewichtes jeder organischen Verbindung; er zuerst ermittelte die atomistische Zusammensetzung von vielen derselben.

Anwendung der  
stöchiometrischen  
Gesetze zur Con-  
trolle der Elementar-  
analyse.

Bald darauf wurde auch das spezifische Gewicht des Dampfes als Controlle für die Analyse organischer Verbindungen in Anwendung gebracht. So bestätigte Gay-Lussac 1815 seine Zerlegung der Blausäure und des Cyans dadurch, daß er zeigte, die durch den Versuch erhaltene Dampfdichtigkeit stimme mit der aus dem spezifischen Gewichte der Elemente und den Gesetzen für die Verbindungsverhältnisse der Gase berechneten überein. Th. von Saussure hatte 1814 geglaubt, von seinen Analysen des Alkohols und des Aethers (vergl. Seite 260) sei die letztere die richtigere, die erstere könne sich auf Alkohol beziehen, der noch Wasser enthalte. Gay-Lussac zeigte 1815, daß gerade die Analyse für Alkohol sehr genau sei, weil sie auf Volumen berechnet nachweise, daß gleiche Volume ölbildendes Gas und Wasserdampf vereinigt seien, und weil die Summe der spezifischen Gewichte dieser Bestandtheile genau das spezifische Gewicht des Alkoholdampfes gebe; gestützt auf seine Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Aetherdampfes zeigte er, daß 1 Volum desselben 2 Volume ölbildendes Gas und 1 Volum Wasserdampf enthalte, und er berichtigte so Saussure's Analyse.

Vor der Begründung der phlogistischen Theorie durch Stahl machte man keinen Unterschied zwischen den entfernteren und den näheren Bestandtheilen der einfacheren organischen Verbindungen. Was man durch chemische Agentien, namentlich durch die Wärme, aus ihnen erhalten konnte, hielt man für ihre constituirenden und zugleich auch für ihre letzten Bestandtheile. Wir sahen oben, wie während des 17. Jahrhunderts als solche Bestandtheile vier organischen Körper ein wässeriges, ein geistiges, ein öliges, ein salziges und ein erdiges Element angenommen wurden. Diese Elemente, deren Annahme zunächst einen Ausdruck für die Producte der trocknen Destillation abgeben sollte, glaubte man aber auch durch andere chemische Mittel aus organischen Substanzen darstellen zu können; so glaubte Willis in seiner Pharmaceutice rationalis (1675), das in dem Weingeist enthaltene

Ansichten über  
die rationelle  
Constitution  
der organischen  
Verbindungen

Ansichten über die  
rationelle Constitu-  
tion der organischen  
Verbindungen.

blige Element könne man von dem damit verbundenen geistigen durch die Einwirkung der Schwefelsäure trennen (vergl. unten die Geschichte des Aethers).

Mit der Anerkennung der Lehre Stahl's, daß die organischen Verbindungen als letzte Bestandtheile das salzige (saure), das wässerige und das brennbare Element enthalten, zeigte sich zugleich auch eine Spaltung in den Ansichten der Chemiker, welche sich lange erhielt. Einige behaupteten, jene Elemente seien, unter sich zu näheren Bestandtheilen vereinigt, in den organischen Verbindungen enthalten; Andere leugneten die Existenz von solchen näheren Bestandtheilen. Namentlich in Beziehung auf den Weingeist (der überhaupt den Anhaltspunkt zur Aufstellung von Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen vorzugsweise abgab) wurden diese entgegengesetzten Behauptungen schon um 1730 geltend zu machen gesucht (vergl. unten die Ansichten über die Constitution des Weingeistes und die Entstehung des Aethers). Stahl schien sich der ersteren Meinung anzuschließen, insofern er z. B. als nähere Bestandtheile des Weingeistes ein subtile Del, also einen zusammengesetzten Körper, nebst Säure und Wasser annahm. Ebenso meinte Fr Hoffmann, der Weingeist bestehe aus Del und Wasser, und die Entziehung des letzteren durch Schwefelsäure lasse das erstere als Aether frei werden. In ähnlicher Weise glaubte er von den Harzen, Säuren und ätherisches Del, also ein zusammengesetzter Körper, seien ihre näheren Bestandtheile, weil ätherische Oele durch die Einwirkung von Säuren in harzartige Substanzen übergeführt werden. Juncker dagegen nannte damals nur Säure, Phlogiston und Wasser als die Bestandtheile des Weingeistes, ohne anzunehmen, zwei von diesen Elementen seien unter sich zu einer Substanz verbunden, die als näherer Bestandtheil in dem Weingeist enthalten sei. Von den letzten Anhängern der phlogistischen Theorie galten mehrere dieser Betrachtungsweise den Vorzug, und nahmen also an, in den einfacheren organischen Verbindungen seien keine näheren Bestandtheile als die letzten Elemente enthalten. Andere erklärten sich für die entgegengesetzte Ansicht, indem sie z. B. diejenigen Körper, welche durch Salpetersäure in eine besondere Säure verwandelt werden, als aus dieser Säure und Phlogiston zusammengesetzt betrachteten, und glaubten, die Salpetersäure wirkte in der Art ein, daß sie das Phlogiston anziehe und die damit verbundene Säure in Freiheit setze (vergl. Keesäure, Schleimsäure u. a.); Bergmann hielt, an Fr. Hoffmann's Ansicht über die Harze erinnernd, die Bernsteinsäure

Säure und einen äartigen (verbrennlichen) Körper für die näheren Bestandtheile des Bernsteins.

Ansichten über die rationale Constitution der organischen Verbindungen.

Was eigentlich Lavoisier's Ansicht über die rationelle Constitution der vegetabilischen Verbindungen war, deren entfernteste Bestandtheile er zuerst richtig ermittelte, ist mir nicht ganz klar. In seinem *Traité élémentaire de chimie* (1789) sagt er von den vegetabilischen Säuren, daß für sie bei der gewöhnlichen Temperatur die Affinität aller drei Elemente, die sie enthalten, im Gleichgewichte sei; es sei in ihnen weder Wasser, noch Kohlensäure, noch Del (Kohlenwasserstoff) enthalten; wenn man sie aber etwas über 80° R. erhitze, so vereinigen sich Sauerstoff und Wasserstoff, um Wasser zu bilden. Hiernach würde Lavoisier in den vegetabilischen Säuren keine näheren Bestandtheile annehmen, und nicht einmal das Wasser, welches einige von ihnen bei dem Trocknen verlieren, als präexistierend betrachten. Wenn Lavoisier hier für die organischen Säuren rationale Benennungen vorschlug, die er dann für anwendbar hielt, wenn die quantitative Zusammensetzung dieser Körper genauer ermittelt sein würde, wenn er Benennungen vorschlug, wie *acide hydro-carboneux*, *acide hydro-carbonique*, *acide hydro-carbonique oxygéné*, *acide carbone-hydreux*, *acide carbone-hydrique* und *acide carbone-hydrique oxygéné*, — so sollten diese Benennungen nur die quantitative Zusammensetzung der Säuren im Vergleich zu der des Wassers und der Kohlensäure ausdrücken, nicht aber hypothetische nähere Bestandtheile andeuten. Wo er von der Zersetzung der organischen Substanzen durch das Feuer spricht, sagt er noch einmal ganz bestimmt, in den vegetabilischen Verbindungen sei der Wasserstoff weder mit Kohlenstoff noch mit Sauerstoff verbunden, noch umgekehrt, sondern die drei Elemente bilden eine ternäre Verbindung. — Andererseits legte Lavoisier so viel Gewicht auf den Sauerstoffgehalt der Körper, daß er sich nicht enthalten konnte, manchmal die vegetabilischen Verbindungen aus einem anderen Gesichtspunkte zu betrachten, den Sauerstoff einerseits als mit einem Kohlenwasserstoff andererseits verbunden hinzustellen, die vegetabilischen Säuren so den unorganischen zu vergleichen und die ersteren als die Sauerstoffverbindungen eines zusammengesetzten Radicals, als binäre Verbindungen, anzusehen. So glaubten damals mehrere Chemiker, einen Unterschied zwischen essichter Säure und Essigsäure (*acide aceteux* und *acide acetique*; vergl. unten bei der speciellen Geschichte dieser Säure) machen zu müssen, und in Beziehung hierauf meint Lavoisier in seinem *Traité*, daß,

Ansichten über die rationale Constitution der organischen Verbindungen.

wenn diese Unterscheidung Grund habe, die Essigsäure eine Verbindung von Sauerstoff im Maximum, die essichte Säure eine Verbindung von wenig Sauerstoff mit der hydro-carbonisirten Basis sei, welche beiden Säuren zu Grunde liege. Er spricht häufig von der Basis der organischen Säuren, er hebt hervor, daß die Basen der animalischen Säuren zusammengesetzter seien, als die der vegetabilischen, sofern fast alle ersteren Stickstoff, Phosphor, Kohlen- und Wasserstoff zur Basis haben. Hier werden offenbar die organischen Säuren mit den unorganischen in Parallele gestellt, auch die ersteren werden als binäre Verbindungen betrachtet, als Sauerstoffverbindungen zusammengesetzter Körper. — In den Abhandlungen über die Reform der chemischen Nomenclatur (1787), an welchen Guyton de Morveau, Lavoisier, Fourcroy und Berthollet gemeinsamen Theil haben, sind die organischen Säuren bestimmt als binäre Verbindungen behandelt; der Sauerstoff wird als der eine nähere Bestandtheil, die anderen Elemente als zusammen den anderen näheren Bestandtheil (das Radical der Säure, wie man schon damals sich ausdrückte) bildend betrachtet. Es wurde selbst angenommen, ein Radical könne sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden; man nannte das Radical der Weinstein säure radical tartarique, mit dem Bemerkten, die Weinstein säure sei eine Verbindung von nur wenig Sauerstoff mit diesem Radical, sie sei nicht acide tartarique, sondern acide tartareux. Jene Chemiker publicirten damals ein Synonymenlexikon für die älteren und neueren Benennungen, welches Fourcroy durch eine Abhandlung einleitete; hier wird gesagt, man habe für die vegetabilischen Säuren den Sauerstoff von den anderen Elementen in Gedanken zu trennen, und sich die letzteren als zu Verbindungen vereinigt zu denken, welche die Chemie wohl noch isolirt darstellen werde; diese hypothetischen Verbindungen seien die Radicale der organischen Säuren.

Die Nachfolger Lavoisier's schlossen sich meist der letzteren Auffassungsweise an. Fourcroy betrachtet zwar in seinen Elements d'histoire naturelle et de chimie (1794) die vegetabilischen Säuren im Allgemeinen als ternäre Verbindungen, aber wo er von der Analogie dieser Säuren unter sich spricht, hält er es für wahrscheinlich, mehrere derselben könnten wohl verschiedenene Drydationsstufen einer und derselben zusammengesetzten Basis sein. Girtanner wiederholt zwar in seinen »Anfangsgründen der antiphlogistischen Chemie« (1795) Lavoisier's Ausspruch, die vegetabilischen Säuren enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und

war nicht etwa zu Wasser, Del und Kohlensäure, sondern zu einer ternären Verbindung vereinigt, aber seine ganze Behandlung des Gegenstandes entspricht der entgegengesetzten Ansicht. Er theilt die Säuren überhaupt in Säuren mit einfacher und mit zusammengesetzter Grundlage, ähnlich wie später die unorganischen Säuren von den organischen als Säuren mit einfachem Radical von solchen mit zusammengesetztem Radical unterschieden wurden. (Zu den Säuren mit zusammengesetzter Grundlage rechnete Citronener provisorisch auch die mit unbekannter Grundlage, wie die Boraxsäure und die Flußspathsäure.) Nach ihm sind die Säuren mit zusammengesetzter Grundlage verschieden je nach der Zusammensetzung der Grundlage (noch dem Verhältniß des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in den organischen), und je nach dem Grade der Säuerung durch Sauerstoff. Er nimmt sogar an, es gebe Säuren mit sauerstoffhaltiger (also aus drei Elementen bestehender) Grundlage; Oxalsäure erhalte man am reinsten durch die Dryoxidation des Zuckers, „welcher die wahre Grundlage jener Säure zu sein scheint“. In diesen Behauptungen liegt viel, was neueren Ansichten ganz entspricht, denn in der That verstand man damals unter Grundlage das, was später allgemein als Radical bezeichnet wurde. — Ganz bestimmt sprach sich Berthollet in seiner *Statique chimique* (1803) dahin aus, es seien die organischen Säuren nicht als ternäre Verbindungen zu betrachten, sondern als Verbindungen des Sauerstoffs einerseits mit einer zusammengesetzten Substanz andererseits, welche letztere nach dem Verhältniß der constituirenden Elemente und nach der Condensation derselben verschieden sein könne; er sagt allgemein, diese zusammengesetzte Substanz, das Radical der Säure, enthalte Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und weicht darin von seinen Vorgängern ab, welche als den gewöhnlicheren Fall den betrachtet zu haben scheinen, daß in den vegetabilischen Säuren aller Sauerstoff den einen, und nur Kohlenstoff und Wasserstoff den anderen näheren Bestandtheil bilden. Von der Bernsteinssäure und der Benzoesäure vermuthete Berthollet, daß sie einen harzartigen Körper oder ein flüchtiges Del zur Basis haben.

In mehreren Lehrbüchern aus den ersten Jahren dieses Jahrhunderts findet man alle Säuren nach einander abgehandelt, alle als binäre Verbindungen betrachtet, die unorganischen als Säuren mit einfacher, die organischen als Säuren mit zusammengesetzter Grundlage. — In Beziehung auf die anderen organischen Verbindungen wurden seltener Betrachtungen

Ansichten über die rationale Constitution der organischen Verbindungen.

Ansichten über die rationale Constitution der organischen Verbindungen.

über die rationale Constitution angestellt. Doch scheint auch schon Lavoisier sich manchmal dem Gedanken hingegeben zu haben, die sauerstoffhaltigen seien als binäre Verbindungen, als Dryde eines Kohlenwasserstoffes zu betrachten. Die sauerstoffhaltigen organischen Substanzen, welche nicht sauer sind, werden von ihm als Dryde bezeichnet; in seinem *Traité de chimie* sagt er von dem Zucker, er sei ein wahres Dryd mit zwei Grundlagen. Ziemlich bestimmt drückt sich Girtanner aus, welcher die antiphlogistischen Ansichten in Deutschland hauptsächlich verbreitete; in der angeführten Schrift sagt er, vegetabilische Dryde mit zwei Grundlagen seien der Zucker, die verschiedenen Arten von Gummi, und das Stärkemehl; ihre beiden Grundlagen seien der Kohlenstoff und der Wasserstoff, welche unter einander genau verbunden und durch eine geringe Menge Sauerstoff in ein Dryd verwandelt seien. Hier ist das Hinneigen zu der Ansicht nicht zu verkennen, in diesen Körpern sei der Kohlenwasserstoff der eine, der Sauerstoff der andere nähere Bestandtheil.

Sofern die Aufstellung von Ansichten über die rationale Constitution hauptsächlich deshalb versucht wurde, um gewisse Analogien in den Eigenschaften und den Reactionen durch die Annahme gleichartiger Constitution zu erklären, ist hier auch der Ansichten Gay-Lussac's und Thénard's zu erwähnen, welche diese Chemiker 1810 auf ihre Resultate über die quantitative Zusammensetzung mehrerer organischer Verbindungen stützten; nenngleich diese Behauptungen nicht die Art, wie die Elemente in den Verbindungen zu näheren Bestandtheilen vereinigt sind, sondern die Abhängigkeit der Eigenschaften von dem Mischungsverhältniß der Elemente zum Gegenstande hatten. Gay-Lussac und Thénard schlossen aus ihren Versuchen: jede vegetabilische Substanz, die mehr Sauerstoff enthalte, als hinreiche, um mit dem vorhandenen Wasserstoff Wasser zu bilden, sei eine Säure; jede solche Substanz, welche mehr Wasserstoff enthalte, als hinreiche, um mit dem vorhandenen Sauerstoff Wasser zu bilden, sei harziger, oder ölig, oder alkoholischer Natur; jede solche Substanz, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß wie im Wasser enthalten, sei weder saurer noch harziger Natur, sondern von der Art, wie Zucker, Gummi, Stärkemehl, Holzfaser u. dergl. Wollte man annehmen, — was für wahr zu halten sie indeß weit entfernt seien — Wasserstoff und Sauerstoff seien in den vegetabilischen Substanzen zu Wasser als näherem Bestandtheil vereinigt, so könne man die Pflanzensäuren als aus Kohlenstoff, Wasser und Sauerstoff, die

harze, Oele, den Alkohol und den Aether als aus Kohlenstoff, Wasser und Wasserstoff, und endlich Zucker, Gummi, Stärkemehl, Holzfaser u. dergl. als nur aus Kohlenstoff und Wasser bestehend ansehen.

Ansichten über die rationale Constitution der organischen Verbindungen.

Bald nach dieser Zeit wandten sich einige Chemiker ganz von dem Streben ab, die rationelle Constitution der organischen Verbindungen zu untersuchen. Dieses Streben konnte kaum anders verfolgt werden, als nach dem Principe, die organischen Verbindungen ähnlich wie die unorganischen, als binäre, zu betrachten. In der Verschiedenheit der organischen und der unorganischen Substanzen glaubten einige Chemiker indeß einen Beweis zu sehen, daß den organischen Verbindungen eine solche binäre Zusammensetzung nicht zukomme. Die Ansicht bildete sich aus, alle organischen Verbindungen seien wenigstens ternäre, und die Elemente seien in ihnen unmittelbar verbunden, ohne sich vorher zu binären Verbindungen vereinigt zu haben; in einer organischen Substanz, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalte, seien alle Elemente — der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff wie mit dem Wasserstoff, der Sauerstoff mit dem Wasserstoff wie mit dem Kohlenstoff, der Wasserstoff mit dem Kohlenstoff wie mit dem Sauerstoff — in gleich naher Verbindung. Berzelius sprach diese Ansicht 1814 aus, und Bizio folgten ihm, da in der That dem Bedürfniß, einen bestimmten Unterschied und eine feste Grenze zwischen organischen und unorganischen Verbindungen zu haben, damit abgeholfen zu sein schien. Doch stimmten einzelne Chemiker nicht bei; Gay-Lussac betrachtete 1815 als die näheren Bestandtheile des Alkohols und des Aethers ösibildendes Gas und Wasser; Döbereiner 1816 als die näheren Bestandtheile der Klee säure (die stets für eine organische Verbindung gehalten wurde, ungeachtet seit 1815 erwiesen war, daß die in den wasserfreien Salzen enthaltene Säure nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff besteht) Kohlenoxyd und Kohlen säure, und der Letztere dehnte diese Betrachtungsweise, die organischen Substanzen als aus einfacheren Kohlenstoffverbindungen (Kohlen säure, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd) und Wasser zusammengesetzt anzusehen, auch auf andere Körper, Aethergeist, Zucker, Ameisensäure u. a., aus.

Von größerem Einflusse dafür, daß die organischen Verbindungen wieder allgemeiner als binäre angesehen wurden, waren Gay-Lussac's Untersuchungen über das Cyan (1815). Hier wurde zuerst nachgewiesen, daß sich ein zusammengesetzter Körper gerade so verhalten kann, wie ein einfacher; die Existenz eines zusammengesetzten Radicals wurde außer Zweifel gesetzt.

Ansichten über die  
rationelle Constitu-  
tion der organischen  
Verbindungen.

Doch wurde diese Erkenntniß nicht unmittelbar zur Aufklärung der rationellen Constitution anderer organischer Verbindungen angewandt; im Gegentheil verwies man jetzt das Cyan und seine Verbindungen, ungeachtet bisher die Blausäure und ihre Salze immer als organische Verbindungen betrachtet worden waren, aus der organischen in die unorganische Chemie. — Bald darauf wurde auch auf die Existenz eines anderen zusammengesetzten Radicals aus Gründen der Analogie geschlossen; Ampère zeigte 1816, daß man für die Ammoniaksalze eine ganz ähnliche Constitution wie für die Salze von Kali u. s. w. annehmen kann, sobald man zugiebt, daß eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff (Ammoniak und Wasserstoff) sich wie ein Metall verhalte.

Berzelius selbst ging von seiner früheren Ansicht bald wieder ab. Mit der Ueberzeugung, daß die elektrochemische Theorie die beste Erklärung für die chemischen Thatsachen biete, mit der Anwendung dieser Theorie, welche alle Verbindungen nothwendig als binäre betrachten muß, auf alle chemischen Thatsachen, mußte er auch die Constitution der organischen Verbindungen anders auffassen, als dies 1814 geschehen war. Schon in seinem »Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen« (1819) sprach er von den organischen Säuren als von Sauerstoffverbindungen zusammengesetzter Radicale. Von nun an suchte er die Ansicht geltend zu machen, daß die einfacheren organischen Verbindungen (die organischen Atome erster Ordnung) Dryde von zusammengesetzten Radicalen seien, welche aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen; die einfacheren organischen Verbindungen seien anzusehen als elektrochemisch theilbar in einen elektropositiven und in einen elektronegativen Bestandtheil, und wenn Sauerstoff darin enthalten sei, so bilde dieser wohl ganz den einen näheren Bestandtheil, während alle anderen Elemente zu dem anderen Bestandtheil vereinigt seien. Dieser Ansicht blieb Berzelius lang treu; sie war es, die ihn z. B. noch 1833 Alkohol und Aether als die Dryde zweier verschiedenen Radicale betrachten ließ.

So wurden also wieder die sauerstoffhaltigen organischen Substanzen ähnlich wie sauerstoffhaltige unorganische Verbindungen, wie Dryde, betrachtet. Das Streben, für organische Substanzen die rationelle Constitution dadurch ausfindig zu machen, daß man sie mit analogen unorganischen Verbindungen verglich, führte auch endlich dahin, daß ein großer Theil der organischen Chemie systematischer und verständlicher dargelegt werden konnte. Es g

geschah dies durch die Annahme zusammengesetzter Radicale, welche sich wie einfache unorganische Substanzen verhalten, also durch die Parallelsirung zusammengesetzter organischer Körper mit einfachen unorganischen; verbessert wurde dieses durch die Parallelsirung zusammengesetzter organischer Körper mit zusammengesetzten unorganischen.

Ansichten über die rationale Constitution der organischen Verbindungen.

Das letztere geschah namentlich in Beziehung auf die zusammengesetzten Aetherarten. Diese Körper waren schon früher als den Salzen ähnlich betrachtet worden; eine genaue Parallele zwischen ihnen und den Salzen eines bestimmten Alkali's zogen jedoch zuerst Dumas und Boullay d. J. 1828. Diese Chemiker nahmen die von Gay-Lussac schon 1815 geäußerte Ansicht wieder auf, Alkohol und Aether seien Verbindungen von ölbildendem Gas und Wasser; sie ermittelten zuerst die richtige Zusammensetzung der Aetherarten, welche Sauerstoffsäuren enthalten, und fanden, daß diese Körper betrachtet werden können als Verbindungen von Säure und Aether, oder von Säure, ölbildendem Gas und Wasser; ebenso wie die Ammoniaksalze aus Säure, Ammoniak und Wasser bestehen. Sie führten die Vergleichung zwischen den Aetherarten und den Ammoniakverbindungen erschöpfend durch, und zeigten, welcher Klarheit die Betrachtung von organischen Verbindungen fähig ist, wenn man für sie eine ähnliche Constitution wie für unorganische annimmt.

Diese Betrachtungsweise (welche Dumas und Boullay auch auf andere organische Verbindungen ausdehnten, sofern man Rohrzucker, Traubenzucker u. a. als aus ölbildendem Gas, Wasser und Kohlensäure zusammengesetzt ansehen könne) schloß sich also den früheren Ansichten Gay-Lussac's und Döbereiner's insofern an, als einfachere, und für sich darstellbare, unorganische Substanzen als die näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen betrachtet wurden; es lag aber darin der große Fortschritt, daß für eine ganze Reihe organischer Verbindungen (für alle Aetherarten) eine analoge Constitution wie für unorganische Verbindungen angenommen wurde, so daß das chemische Verhalten der ersteren in mehrfacher Beziehung sich leicht nach den Erfahrungen erklären ließ, welche man für die unorganischen Verbindungen gemacht hatte. Dieser letztere Punkt, daß die Annahme der rationalen Constitution zugleich einen Ausdruck und eine Erklärung für das chemische Verhalten in sich schließen sollte, wurde bei mehreren späteren Versuchen, die rationale Constitution der organischen Verbindungen aufzufinden, vernachlässigt; es ist auf diese, wo mit einer gewissen Willkür beliebige

Ansichten über die  
rationelle Constitu-  
tion der organischen  
Verbindungen.

binäre Verbindungen von Wasserstoff und Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff u. s. f. als die näheren Bestandtheile der organischen Substanzen betrachtet wurden, hier nicht weiter einzugehen.

Näher zu dem Ziele, daß die anzunehmende rationelle Constitution eine Erklärung für das chemische Verhalten im Allgemeinen und für die Zersetzungen in den einzelnen Fällen abgebe, führte die Erkenntniß, daß in solchen Substanzen, die jedenfalls als organische zu betrachten sind, ein Theil der Elemente unter sich durch stärkere Verwandtschaft vereinigt ist, als mit den anderen Elementen; daß jener Complex von Elementen zusammenbleibt, während die anderen durch andere Substanzen ersetzt werden können; daß jener Complex von Elementen sich verhält wie ein einfacher unorganischer Körper, und daß alle Substanzen, die ihn unverändert enthalten, etwas gemeinsames haben, z. B. die Eigenschaft, daß aus ihnen allen eine bestimmte organische Verbindung wieder dargestellt werden kann. Zu dieser Erkenntniß hatte Gay-Lussac's Arbeit über das Cyan nicht geführt, weil man dasselbe nachher nicht mehr zu den organischen Körpern gerechnet hatte; sie war aus Dumas' und Boullay's Untersuchung nicht klar geworden, weil hier die angenommenen näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen nicht mit einfachen, sondern mit zusammengesetzten unorganischen Substanzen (der Aether als eine Verbindung von ölbildendem Gas und Wasser mit Ammoniak und Wasser) verglichen worden waren. Zu dieser Erkenntniß leiteten 1832 Liebig's und Wöhler's Untersuchungen über das Bittermandelöl und seine Veränderung durch Sauerstoff, Chlor u. s. w.; die Reihe der organischen Radicale, deren Annahme so viel genützt hat für den leichteren Ueberblick der organischen Verbindungen, eröffnete das Benzoyl, das Radical, von welchem Berzelius meinte, es könne passend Proin (von πρωιν, zu Anfang des Tages) oder Orthrin (ὄρθρος, Morgendämmerung) genannt werden, da die mit seiner Auffindung zusammenhängenden Arbeiten und Betrachtungen als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie bildend anzusehen seien.

## Weingeist und die verschiedenen Aetherarten.

Wenn auch den Alten verschiedene weingeisthaltige Flüssigkeiten (Wein den meisten Völkern, Bier den Aegyptern und den Germanen) bekannt waren, so hatten sie doch keine genauere Kenntniß des Weingeistes. Zu unvollkommen waren die Destillationsapparate der Alten (vergl. Theil II, Seite 26 f.), als daß mittelst ihrer sich der flüchtigere Bestandtheil des Weins im reineren Zustande hätte darstellen lassen; keine Angabe liegt vor, wonach ihnen der Weingeist bekannt gewesen wäre, und ganz isolirt steht die Angabe von Plinius da, der Falernerwein zeichne sich vor allen anderen durch seine Endzündlichkeit aus (*nec ulli in vino major auctoritas; solum vinorum flamma accenditur*).

Weingeist.  
Bekanntwerden  
desselben.

Nachdem der Destillationsapparat durch die Alexandriner verbessert worden war, finden sich auch bald Anzeigen, daß man den Wein destillirt und die Brennbarkeit des Destillates wahrgenommen habe. Marcus Heracus, der im 8. Jahrhundert gelebt haben soll (vergl. Theil III, Seite 220), sagt in seinem *Liber ignium ad comburendos hostes*: *Aquam ardentem sic facies: Recipe vinum nigrum spissum et vetus, et in una quarta ipsius distemperabuntur unciae II. sulphuris vivi subtilissime pulverizati, lib. II. tartari extracti a bono vino albo, unciae II. salis communis; et subdita ponas in cucurbita bene plumbata et alembico supposito distillabis aquam ardentem quam servare debes in vase clauso vitreo.* — Die Bezeichnung *aqua vitae*, die später allgemein dem Weingeiste beigelegt wurde, findet sich in der lateinischen Uebersetzung der Schriften Geber's, wenn anders diesem das Testament Geberi, regis Indiae, mit Recht zugeschrieben wird, wo sich *aqua vitae* mit destillirtem Urin und Essig als Auf-

Weingeist.  
Bekanntwerden  
dasselben.

lösmittel zusammengestellt findet: Nota, quod melius est sal extrahi a corporibus calcinatis cum urina distillata, prius decocta et despumata, vel cum aqua vitae de vino albo in calcibus albis, in rubeis cum aceto distillato. Er erwähnt nicht der ausgezeichnetsten Eigenschaft, der Brennbarkeit, dieser Flüssigkeit, welche vielleicht Weingeist war, ebenso wenig wie Rhases (um 900), welchem letzteren ein auf der königl. Bibliothek zu Paris handschriftlich befindliches Liber perfecti magisterii zugeschrieben wird, über welches Höfer vor Kurzem einige Nachrichten mitgetheilt hat; es heißt darin: Praeparatio aquae vitae simpliciter: Accipe occulti quantum voveris, et tere fortiter donec fiat sicut medulla, et dimitte fermentari per diem et noctem, et postea mitte in vase distillationis, et distilla. Der Brennbarkeit des Weingeistes erwähnt auch nicht Albucases (um 1100), dessen Servitor, wo von der Destillation des Essigs gehandelt wird, nur die Angabe enthält, ebenso könne auch der Wein destillirt werden. — Als Arzneimittel wurde der Weingeist besonders seit dem 13. Jahrhundert bekannt; in dieser Zeit empfahlen ihn der Cardinal Vitalis de Furno aus Basel in seinem Buche selectiorum remediorum pro conservanda sanitate ad totius corporis humani morbos, worin er ihn als fast allgemeines Heilmittel rühmte, und Thaddäus von Florenz, der in der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts die Arzneikunst zu Bologna lehrte; ebenje Arnoldus Villanovanus und Raymundus Lullus.

Reinigungs-  
methoden.

Sobald der Weingeist bekannt wurde, sann man auch auf Mittel, ihn möglichst stark darzustellen. In früheren Zeiten versuchte man zu diesem Zwecke hauptsächlich oft wiederholte Destillation und Rectification über kohlensaures Kali. Beide Operationen beschreibt Raymund Lull in mehreren seiner Schriften, fast immer sehr weitschweifig und unverständlich durch den Gebrauch von Buchstaben statt vollständiger Worte; am deutlichsten spricht er von der ersteren Art, den Weingeist zu verstärken, in seiner Epistola accurtationis lapidis benedicti. Lullus nahm an, man könne den Stein der Weisen aus allen drei Naturen darstellen; um ihn aus Vegetabilien zu bereiten, müsse man vom Weingeist ausgehen (in der eben angeführten Schrift namentlich sagt er ausdrücklich, der spiritus quintaessentiae aquae ardentis sei die anima lapidis vegetabilis). Ueber die Bereitung der Substanz, die der Stein der Weisen werden soll, lehrt er nun Folgendes: Accipe nigrum nigrius nigro (ganz dunklen Wein), et ex eo

partes octodecim distilla in vase argenteo, aureo vel vitreo. Et in prima distillatione solum recipe partem primae cum dimidia, et hanc partem iterum pone ad distillandum. Et hujus iterum quartam partem, et tertio distilla, et hujus recipe duas; et in quarta distillatione paucius quam totum. Et sic distilla illam partem usque ad octo vel novem vices, vel decies. Das Destillat wird dann noch einmal in einer besondern Vorrichtung bei sehr schwachem Feuer oft (während 20 bis 22 Tagen) rectificirt; quanto distillatio ejus fuerit leviori igne, tanto subtilior erit in spiritu et fortitudine. Ueber die Rectification mit kohlensaurem Kali spricht er am wenigsten undeutlich in seinen Experimentis. Man soll Weinstein calciniren, mit (wässrigem) Weingeist behandeln, bis er sich vollständig gelöst hat, und aus der Lösung (welche er wegen der Dickflüssigkeit auch oleum nennt) das Salz durch Abdampfen wieder darstellen. Scias pondus salis vel olei quod in fundo vasis depuratum adspexisti, ac illi superinfunde de nostro spiritu, id est aqua vitae rectificata ut ardeat pannus madefactus in ea, tantum ut superemineat quatuor digitis, vel sit ad pondus aquae vitae sex partes plus quam sit ipsum sal vel oleum. Totum hoc simul mixtum in urinali constituas cum cooperculo sive antenotario firmiter clauso ne respiret. In balneo putrefactionis spatio duorum dierum naturalium; deinde amoto antenotario et appposito alembico cum recipiente juncturis bene clausis in furno cinerum lento igne distillabis. Quae distillatio continuanda est, quousque rostrum sive capellum nullas venas ostendat, sed subito postquam venae apparuerunt, depone recipientem, cum aqua distillata, et firmiter claudere; est enim spiritus animatus. Der Rückstand soll zur Trockne gebracht und frischer Weingeist ebenso über ihn abgezogen werden; tunc habebis spiritum perfecte animatum, et corpus exanimatum et calcinatum; ipse quidem spiritus cum corpore aptus est ad omnem operationem physicam disponendam. — Viel deutlicher äußert sich Basiliius Valentinus über die Concentrirung des Weingeistes. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: Vielerley Wege sind versucht worden, den Wein=Geist ohne Verfälschung zu erlangen, als durch vielerley Instrumente und Distillirens durch metallische Schlangen, und viel seltzamer Erfindung, auch durch Schwämme, Papier und andere Gelegenheiten. Etliche haben den rectificirten Brandt=Wein in der großen Kälte forieren lassen, vermeynend die Phlegma werden zu Eiß, und der spiritus

Weingeist.  
Reinigungs-  
methoden.

Weingeist.  
Reinigungs-  
methoden.

bleibe resolvirt und offen, der Grund aber ist bei dem allen nichts. Den rechten Weg aber ihn zu bekommen, lehre ich dich am Ende meiner Handgriffe.“ Hier (in der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe«) schreibt er vor: »Es wird ein guter alter rheinischer Wein genommen, und nach Gebrauch ein guter starker gebrannter Wein in vesica davon gemacht. Dieser Brantewein wird in ein Glas gethan, muß eine Phiol seyn, erstlich die phlegmata separirt und rectificirt, und wird allerwege in der Phiol etwas übrig gelassen, so man hernach besonders rectificirt und zum gemeinen extrahiren gebrauchen kann. Die Probe dessen ist: Es wird das aqua Vitae ein wenig in ein verglasurt Scherblein gethan und angesteckt, brennt er gar aus, so ist er gut und just, bleibet aber aquositas in fundo, so muß er noch eins oder zwey in einer hohen Phiol übergetrieben und etwas in fundo der Phiol gelassen werden, die Fugen müssen allezeit sehr feste verwahret sein, damit die flüchtigen spiritus vini nicht verriechen. Wenn nun dies aqua vitae alle destillirt und wohl rectificirt ist (hüte dich, daß du in wärender Distillation mit einem Licht nicht zu nahe kommst und Schaden nimmest), so thut man in eine andere Phiol auf ein Maas dieses praeparirten aqua vitae 1 viertheils Pfund wohl sublimirten \*) Tartari, und muß die Phiol halb darmit angefüllt werden, setze einen geraumen alembicum darauf, eine ziemliche Vorlage dafür, alles wohl vermacht, und in B. M. (balneo Mariae, Wasserbad) »gar sachte von wegen der flüchtigen Geister ausgetrieben, und zuletzt in fundo gar wenig etwas des aqua vitae auf dem Tartarum gelassen.« Dieser so verstärkte Weingeist soll nun auf einmal rectificirt werden, mittelst eines undeutlich beschriebenen Apparates, wo ein Theil des zu destillirenden zugleich das Brennmaterial zur Erhitzung des Ganzen abgeben soll. Basiliius spricht auch einmal (in dem 5. Buche des letzten Testaments) von der Destillation des Weingeistes über frisch gebrannten Kalk, aber bei dieser Operation wird seiner Meinung nach nicht der Weingeist, sondern der Kalk feuriger und stärker. — Die Entwässerung

\*) Offenbar irrhümllich hat hier die mir vorliegende Ausgabe: sublimirt, statt: calcinirt. Daß calcinirter Weinstein angewandt werden soll, ergibt sich aus vielen anderen Stellen des Basiliius. So sagt er in dem 5. Buche seines letzten Testaments (der »von der übernatürlichen hochtheuren Wunder Arzney« handelt): »Mache aus gutem Wein einen spiritum vini, den clarificir mit weiß calcinirtem Tartaro, wie gebräuchlich, aufs höchste«. Vergl. auch unten bei »Benennung des Weingeistes« angeführte Stelle.

des Weingeistes durch Salze oder Kalk wurde indeß nicht so häufig aus-  
 geführt, als die Rectification bei sehr gelinder Wärme; um die übergehenden  
 Dämpfe möglichst zu verdichten, wurden die Kühlröhren sehr lang gemacht,  
 und in der seltsamsten Weise gekrümmt und gebogen. Außerdem suchte man  
 früher aus einer geistigen Flüssigkeit noch besonders dadurch gleich bei der  
 ersten Destillation einen stärkeren Weingeist zu erhalten, daß man ein De-  
 stillirgefäß nahm, dessen Helm recht hoch über dem weiteren Theile (der  
 Blase) befindlich war. Michael Savonarola aus Padua, welcher in  
 der ersten Hälfte des 15. Jahrhunderts lebte, erzählt in seiner (1532 zuerst  
 gedruckten) Schrift *de arte conficiendi aquam vitae simplicem et com-*  
*positam*, einer seiner Bekannten habe die Blase im Erdgeschosß und den  
 Helm unter dem Giebel des Hauses angebracht.

Weingeist.  
 Reinigungs-  
 methoden.

Dagegen die Verstärkung des Weingeistes durch kohlensaures Kali seit  
 dem 13. Jahrhundert bekannt war, stellte man doch erst spät auf diese Art  
 wasserfreien Weingeist dar. Noch Bergman, in den Anmerkungen zu den  
 von ihm (1775) herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's, sagt, der reinste  
 Weingeist habe 0,820 spec. Gew. (dieser enthält noch ungefähr 10 Ge-  
 wichtsprocente Wasser), und andere Angaben aus jener Zeit legen dem rei-  
 nen Weingeist eine noch größere Dichtigkeit bei. Wasserfreien Alkohol stellte  
 zuerst Lowitz mittelst frisch geglühten kohlensauren Kali's 1796 dar; die  
 Anwendung von geschmolzenem Chlorcalcium zu diesem Zwecke lehrte Rich-  
 ter in demselben Jahre.

Um die Stärke des Weingeistes zu untersuchen, hatte man schon frühe  
 mehrere Proben erfunden. Raymundus Lullus hielt den Weingeist  
 dann für rein, wenn ein mit demselben benetztes Tuch nach dem Anzünden  
 mit verbrennt (vergl. die oben, Seite 275, angeführte Stelle). Derselben  
 Probe bediente sich Richardus Ortholanus, welcher zu Paris der  
 Chemie oblag, und dessen *Practica Alchymiae* als Datum der Ab-  
 schrift die Jahreszahl 1358 trägt; dieser sagt hier, wenn das Tuch nicht  
 mit verbrenne, so werde dies durch das Phlegma des Weingeistes verursacht.  
 Auch später wurde diese Prüfungsmethode noch oft angewandt; nach dem  
 Bekanntwerden des Schießpulvers nahm man gewöhnlich dieses an die Stelle  
 eines leinenen Tuches, und die Pulverprobe war noch im vorigen Jahr-  
 hundert in häufigem Gebrauch. — Basilius Valentinus betrachtete  
 als Kennzeichen eines reinen Weingeistes, daß derselbe bei dem Abbrennen

Prüfung seiner  
 Stärke.

Weingeist.  
Prüfung seiner  
Stärke.

kein Wasser zurücklasse (vergl. die oben, Seite 276, angeführte Stelle). Auch diese Probe erhielt sich lange; in den Schriften der Pariser Akademie für 1718 schlug E. J. Geoffroy vor, den Weingeist in einem graduirten cylindrischen Gefäße zu verbrennen, und das Volum der angewandten Flüssigkeit mit dem des zurückbleibenden Phlegma's zu vergleichen, und noch Bergman schrieb in seinen Anmerkungen zu Scheffer's Vorlesungen (1775) diese Prüfungsmethode vor. Auch die Delprobe (ob ein Tropfen Del in dem zu prüfenden Weingeist schnell oder langsam sinke) wurde frühe und lange angewandt. Schon in Savonarola's oben (Seite 277) erwähnter Schrift wird angegeben, den Weingeist prüfe man, indem man ihn über Del gieße und zusehe, ob er darüber stehen bleibe; in einem 1483 gedruckten, durch Michael Schrick verfaßten „Verzeichnuß der ausgebrannten Wasser“ wird erwähnt, daß Del in Branntwein unterfinke; auf dieselbe Erscheinung, als einen Beweis der Reinheit des Weingeistes, machte Philipp Ulstedt (um 1500 Professor der Medicin zu Freiburg im Breisgau) in seinem Coelum Philosophorum aufmerksam, und E. J. Geoffroy erwähnt noch 1718 dieser Probe als einer ziemlich genauen. — Tabellen über die Zusammensetzung, welche bei der Mischung von Weingeist und Wasser eintritt, und über das specifische Gewicht der verschiedenen Mischungen gaben schon Réaumur in den Pariser Memoiren für 1733 und 1735, Brissou in denselben für 1768, u. A. Die erste vollständigere Untersuchung darüber, um die Zusammensetzung von wässrigem Weingeist nach dem specifischen Gewichte beurtheilen zu können, stellten Blagden und Gilpin an, in Folge einer Aufforderung der englischen Regierung, und veröffentlichten sie in den Philosophical Transactions für 1794. Zu jener Zeit war indeß der absolute Alkohol noch nicht bekannt; nach der Entdeckung des letzteren (1796) gaben zunächst Lowitz und Richter Tabellen über die Dichtigkeit der verschiedenen Mischungen von Alkohol und Weingeist; die späteren Arbeiten über diesen Gegenstand brauchen hier nicht angeführt zu werden.

Benennungen.

Unter den Benennungen des Weingeistes scheinen die Ausdrücke *aquardens* und *aqua vitae* (man findet auch *aqua vitis*, Rebenwasser, gebraucht) die ältesten zu sein; doch sind uns von den ältesten Schriften die des Weingeistes erwähnen, nur Uebersetzungen, nicht die Originale bekannt. Bei Arnold Billanovanus im 13. Jahrhundert heißt der

Weingeist aqua vitae oder aqua vini, bei Raymund Lull manchmal aqua ardens oder auch aqua vitae ardens. Lull führt in seinem Testamento novissimo noch an, daß der Weingeist manchmal sehr verschiedene Benennungen habe: menstruum vegetabile, lucerna coelica, anima coelica, spiritus vivus, stella, Diana, sanguis menstrualis, urina sublimate u. a. Bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert heißt er spiritus vini, Wein=Geist, vinum ardens, aqua vitae u. a. — Da führt die Bestandtheile der Körper, welche durch Hitze unzerseht verflüchtigt werden, überhaupt als mercurialische bezeichnet wurden (vergl. Seite 173 f. und die Stellen, auf welche da verwiesen ist), so wurde der Weingeist auch als mercurius vegetabilis bezeichnet. So heißt er bei Raymund Lull sehr oft, und in dem Compendio animae transmutationis artis metallorum, dem Testamento novissimo und anderen Schriften desselben deutlicher noch mercurius vegetabilis ortus a vino rubeo vel albo. Genauer als Raymund Lull unterschied Basilius Valentinus in dem Weingeist zwei Principien, von denen das eine durch die Hitze verändert werde, während das andere, die Wässerigkeit, dabei unverändert bleibe, und er behauptete, nur dem letzteren lasse sich die Bezeichnung Mercurius vegetabilis beilegen. In dem dritten Buche seines letzten Testaments, wo er »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, sagt er: »Solcher vermeynter« (durch bloße Destillation erlangter) »Weingeist hat noch viel unsichtbare Wässerigkeit unempfindlicher Weise an, welche nichts anders als sein vegetabilischer Mercurius ist«, und gleich darauf spricht er davon, »daß solcher Weingeist auf einen weiß calcinirten Tartarum soll gegossen, und durch eine gelinde Distillation über den Helm gezogen werden; in solcher Distillation wird der wahre geheime spiritus und Geist des Weins von seinem vegetabilischen Mercurio getrennt und geschieden«. Diese Bezeichnung des Weingeists als vegetabilischer Mercur kam schon in dem 16. Jahrhundert außer Gebrauch; von dieser Zeit an kam hingegen die Bezeichnung Alkohol in häufigere Aufnahme. Die allgemein herrschende Ansicht, dieses Wort stamme aus dem Arabischen, und zwar geben die Meisten an, es bedeute eigentlich einen sehr fein zertheilten Körper; nur in letzterer Zeit ist behauptet worden, es stamme von einem chaldäischen Worte, was Brennen bedeute. Ich kann hierüber nicht urtheilen, muß es aber auffallend finden, daß das Wort Alkohol, wenn es wirklich schon bei den Arabern eine auf den Weingeist gehende Bedeutung hatte, von den den Arabern zu-

Weingeist.  
Benennungen.

nächststehenden Chemikern Jahrhunderte lang gar nicht auf diese Substanz bezogen wurde. Bei arabischen Schriftstellern soll unter Alkohol auch Schwefelantimon verstanden sein, namentlich bei Avicenna, aber es herrscht viel Unsicherheit über die Richtigkeit der diesem Gelehrten beigelegten chemischen Schriften; daß indeß im Spanischen, in welche Sprache so viele Wörter aus dem Arabischen übergingen, das Wort Alkohol wirklich Schwefelantimon bedeutet, wurde schon oben, Seite 100, erwähnt. Daß sich das Wort Alkohol bei den abendländischen Alchemisten des 13. bis 15. Jahrhunderts finde, ist mir nicht erinnerlich; im 16. Jahrhundert kommt es öfters vor, bedeutet aber da vorzugsweise einen fein zertheilten Körper. Libavius sagt in seiner *Alchymia* (1595): *Alcolismus est comminutio vel corrosio. Comminutio est, cum in minutissimas partes, per collisum cum aliquo, rem redigimus.* Bei ihm bedeutet *alcool auri* ein feines Goldpulver. In dem ersten Theile seiner *Commentariorum Alchemiae* erläutert er: *Alcolismum calcinationem vocavimus, ampliato nomine ex more Chymicorum, cum sit pulvis, isque ad sensum subtilissimus. Cum enim nihil aspreddinis et corpulentiae occurrit tactui, sed totum pulveratum est. ut tenerima farina, alcohol vocatur impalpabile.* Die Stellen, wo bei Libavius sich das Wort *alcool* in Beziehung auf Weingeist findet, sind meines Wissens nur folgende. In seiner *Alchymia* sagt er, wo er von der Quintessenz und der Destillation des Weins spricht: *Alii primo extrahunt spiritum, qui videtur ipsis esse quinta natura, postea vini alcool, inde remanet cruditas, ex qua fit acetum; und wo er von dem Weingeist handelt: Quando vini spiritus rectificatur per suum salem (zu Alkali gebrannten Weinstein) seu potius exasperatur, nominant vini alcool, vel vinum alcalisatum.* — Das (1657 zuerst herausgekommene) *Lexicon chymicum* des mit alchemistischen Ausdrücken wohlvertrauten Engländer's Johnson giebt folgende Erläuterungen: *Alcolismus, est comminutio vel corrosio. — Alcol, est acetum. — Alcohol, est antimonium sive stibium. — Alcohol, vini, quando omnis superfluitas vini a vino separatur, ita ut accensum ardeat, donec totum consumatur, nihilque foecum aut pblegmatis in fundo remaneat. — Alcool Paracelsi. Alcool rerum aut corporum quorumcumque non aliud est quam purior et mundior substantia ab impura separata; ut alcool Antimonii Paracelsi nihil aliud quam hoc: Autor vult, ut Antimonium non modo atteratur pistillo et mortario, sed etiam in volatilem suam substantiam, a sua natu-*

ali colore non immutatam. — Alcol, aliquando scriptum alcool, vel alcohol, est pulvis in minutissimum pollinem factus. — Alcol vini, est aqua ardens rectificata. — Alcolol vel, ut nonnulli volunt, alcosol, est sibiūm sive antimonium. Man kann hieraus nur ersehen, wie unsicher früher die Bedeutung des Wortes Alkohol war. Noch im 17. Jahrhundert wurde es für Weingeist verhältnißmäßig nur selten gebraucht (N. Lemery bedient sich des Ausdruckes alcooliser vorzugsweise für feinpulvern; von der Schwefelmilch meint er z. B., sie sei une fleur de soufre alcoolisée), im 18. schon öfter (namentlich von Boerhave für den stärksten Weingeist). Besonders allgemein wurde aber diese Bezeichnung unter den Chemikern, nachdem sie in die neue antiphlogistische Nomenclatur (1787) aufgenommen worden war. — Darf man vielleicht in dem Vorstehenden (namentlich darin, daß in der Zeit, wo die chemische Sprache noch am reichsten an arabischen Kunstausdrücken war, das Wort Alcool niemals Weingeist bedeutete) einigen Grund für die Vermuthung finden, daß der Ausdruck Alcol und alkollifiren sich aus dem Arabischen in die chemische Kunstsprache für Pulver und pulvern übertrug, daß der über Weinsteinatz abgezogene Weingeist zuerst spiritus alcalisatus und dann erst durch Verwechslung spiritus alcoolisatus genannt wurde, welche letztere Bezeichnung dann in alcool spiritus vinum überging, ebenso wie man auch alcool auri statt aurum alcalisatum sagte? Namentlich die eine der oben aus Libavius angeführten Stellen, wo vini alcool und vinum alcalisatum als gleichbedeutend zusammengestellt werden, scheint mir dieser jedenfalls gewagten Vermuthung einige Wahrscheinlichkeit zu geben.

Weingeist.  
Benennungen.

Wenn auch der Alkohol schon im 13. Jahrhundert als ein vorzügliches menstruum gerühmt wird, so fehlen doch aus jener Zeit genauere Angaben darüber, welche Körper davon aufgelöst werden. Um mit vegetabilischen Körpern Tincturen und Essenzen zu bereiten, wurde er vorzüglich in der Paracelsischen Schule angewandt. — Boyle wußte, daß der Weingeist Einweiß zum Coaguliren bringt. Die Wichtigkeit des Weingeistes für die analytische Chemie wurde zunächst daran erkannt, daß er einige in Wasser lösliche Salze aus dieser Lösung niederschlägt. Raymund Lull wußte bereits, daß kohlensaures Ammoniak mit starkem Weingeist gerinnt (vergl. Theil III, Seite 245). Boyle erwähnt in seinen Experiments of the mechanical causes of chemical Precipitation (1675), daß starker Wein-

Eigenschaften.

Weingeist.  
Eigenschaften.

geist eine gesättigte Kochsalzlösung niederschlägt. Um verschiedene Salze bei der Mineralwasseranalyse zu trennen, wandte Boulduc schon 1726 den Weingeist an; Macquer bestimmte von 1762 an (in mehreren nach dieser Zeit in den Schriften der Turiner Akademie veröffentlichten Abhandlungen) die Löslichkeit vieler Salze in Weingeist genauer; Lavoisier publicirte in den Memoiren der Pariser Akademie für 1772 eine besondere Abhandlung über den Gebrauch des Weingeistes bei Mineralwasseranalysen, und auch Bergman bediente sich bei solchen Untersuchungen dieses Hülfsmittels. — Daß starker Weingeist mit Schnee vermischet Kälte hervorbringt, wußte schon Boyle; daß Weingeist bei der Vermischung mit Wasser Erwärmung hervorbringt, zeigte Boerhave in seinen *Elementis Chemicæ* 1732; daß dabei eine Verminderung des Raumes eintritt, Réaumur in den Pariser Memoiren für 1733.

Ansichten über  
seine Constitution.

Höchst wechselnd waren die Ansichten über die chemische Constitution des Weingeistes. Raymund Lull betrachtete ihn als den mercurialischen Bestandtheil des Weins. Basilus Valentinus (vergl. Seite 279) meinte hingegen, in dem Weingeist sei ein mercurialischer (im Feuer unveränderlicher) und ein schwefeliger (der bei dem Brennen verändert werde) Bestandtheil; in seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Da ein rectificirtes Aqua vitae oder Branntwein angezündet wird, mit einer Flamme, so scheidet sich der Mercurius und der Sulphur vegetabilis von einander, der Schwefel brennet ganz hitzig, denn es ist ein lauter Feuer, so fleuget der zarte Mercurius hinweg in der Luft, und gehet wiederum in sein Chaos«; und in seinen »Handgriffen« schreibt er vor, einen »spiritus vini, der keine Phlegma noch vegetabilischen Mercurium mehr in sich habe, sondern ein lauter sulphur vini seye«, mit Salzsäure zu behandeln. — Später, wo man das Princip der Brennbarkeit oft auch als Fett oder Del bezeichnete (vergl. Theil III, Seite 106 f.), wurde auch der Weingeist als der ölige Bestandtheil des Weins bezeichnet; spiritus vini est spiritus oleosior ex vino prolicitus, sagt Libavius in seiner *Alchymia* (1595). N. Lemeray betrachtete in seinem *Cours de chymie* (1675) den Weingeist als ein mit Salzen verbundenes Del: *L'esprit inflammable du vin n'est autre chose qu'une huile exaltée par des sels, et une preuve incontestable de ce que j'avance, c'est qu'il n'y avait que l'huile dans le moust qui fut capable de s'enflammer*; sonst bezeichnet er aber

auch den Weingeist als den schwefligen Bestandtheil des Weins, und sagt, der Weingeist sei un soufre fort exalté et fort susceptible du mouvement (vergl. unten die Ansichten über die Constitution der Aetherarten), nennt auch den Rückstand von der Bereitung des Weingeistes un vin dépouillé de ses esprits sulphureux. — Willis meinte in seiner Pharmaceutice rationalis (1675), der Weingeist bestehe nicht bloß aus dem öligen oder schwefligen (brennbaren) Element, sondern schließe auch geistiges ein; man könne ihn mittelst Schwefelsäure zerlegen, indem diese den öartigen Bestandtheil austreibe, und sich mit dem geistigen vereinige (vergl. unten die Geschichte der Darstellung des Aethers; was damals geistiges Princip hieß, wurde auch oft mercurialisches genannt, und Willis' Ansicht lautete also in der gewöhnlicheren Sprache der damaligen Zeit ausgedrückt, der Weingeist bestehe aus dem schwefligen und dem mercurialischen Elemente). — Kunkel war der Ansicht, der Weingeist sei ein zusammengesetztes Salz; daß eine Säure darin enthalten sei, behauptete er namentlich in seiner an Dr. Voigt zu Berlin gerichteten Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) und in seinem »Probirstein de acido et urinoso, Sale calido et frigido«, welche letztere Schrift er 1685 der Londoner Societät vorlegte, damit diese in seinem Streite mit Voigt entscheide. Der Letztere hatte, den früheren Ansichten sich anschließend, behauptet, der Weingeist sei etwas Deliges. Noch in seinem Laboratorium chymicum bestritt Kunkel diese Meinung; der Weingeist könne nichts Delartiges sein, weil er sich zu Wasser anders verhalte, als die Oele, und weil er mit Alkalien keine Seife bilde; er sei ein sal liquidum et duplicatum (vergl. Theil III, Seite 73), und daß er brennbar sei, beruhe auf dem Gehalt an einer Terra viscosa. — Becher äußert sich über die Zusammensetzung des Weingeistes ähnlich wie N. Lemeroy; auch er meint, in diesem Körper seien schweflige und salzige Theile enthalten, und behauptet in seiner Physica subterranea hinsichtlich des Weingeistes und der Essigsäure: spiritus vini et aceti inter se differunt, quod prior plures partes sulphureas, pauciores salinas, posterior plures salinas, pauciores sulphureas contineat. — Stahl behauptete in seiner Zymotechnia (1697), der Weingeist entstehe durch das Zusammentreten einer subtilen Säure mit einem öligen Körper und mit Wasser. — Fr. Hoffmann lehrte in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722), der Weingeist sei nur eine Verbindung von feinem Oel und Wasser (Nil nisi oleum tenuissimum, intime solutum cum phle-

Weingeist.  
Ansichten über  
seine Constitution.

Weingeist.  
Ansichten über  
seine Constitution.

gmate, est spiritus vini rectificatissimus), und in seiner *Dissertatio de acido vitrioli vinoso* (1732), er bestehe aus einem vegetabilischen Oele, etwas Säure und Wasser (*Spiritus vini nihil aliud est, quam oleum subtile vegetabile mediante substantia acida salina per fermentativum motum attenuata, et cum proportionata phlegmate connexa*); die Abscheidung des Oels könne man dadurch bewirken, daß man das damit verbundene Wasser durch Schwefelsäure entziehe (vergl. unten die Ansichten über die Constitution der Aetherarten). — Juncker behauptete in seinem *Conspectus chemiae* (1730), der Weingeist sei aus dem sauren, dem wässerigen und dem brennbaren Grundstoffe zusammengesetzt. — Boerhave meinte in seinen *Elementis chemiae* (1732), der Weingeist sei ein höchst einfacher Körper; und er war selbst geneigt, ihn für das *pabulum ignis*, wie er das Princip der Brennbarkeit nannte (vergl. Theil III, Seite 117) zu halten. J. F. Cartheuser behauptete in seinen *Elementis Chymiae* (1736), nicht Del, sondern reines Phlogiston sei in dem Weingeist mit dem reinen wässerigen Element verbunden. Auch Macquer erklärte sich 1778 in seinem *Dictionnaire de chymie* für diese Ansicht; er behauptete, der Weingeist enthalte kein fertig gebildetes Del, wohl aber die entfernteren Bestandtheile, aus welchen sich ein öartiger Körper bilden könne (vergl. die Ansichten über die Entstehung und die Constitution des Aethers). Doch blieben noch mehrere Chemiker der älteren Meinung getreu; Scheele meinte in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782, in dem Weingeiste sei ein öartiger Körper durch Phlogiston und Feuerstoff mit Wasser vereinigt, und Wiegleb in seinem Handbuche der allgemeinen Chemie (1781), er enthalte ein ätherisches Del und Wasser. Früher (1772) hatte gar Westendorf in seiner *Dissertatio de optima acetum — — conficiendi ratione* behauptet, aus dem reinen Weingeiste lasse sich durch wiederholte Destillation ein Del abscheiden, welches den ätherischen Pflanzenölen ähnlich sei; Westrumb widerlegte dies, aber er meinte (1785), der Weingeist könne als verflüchtete Weinstensäure (Weinsäureäther) angesehen werden, oder er bestehe aus Weinstensäure, Wasser und Phlogiston.

Alle Ansichten der Art (und jeder bedeutende Chemiker der damaligen Zeit hatte seine eigene, zum Theil noch sonderbarere als die angegebenen, wie denn Götting 1797 behauptete, der Weingeist bestehe aus Lichtstoff, Wasserstoff, wenig Kohlenstoff und einer unvollkommenen Pflanzensäure) traten bald zurück vor Lavoisier's Entdeckung, daß die elementaren Bestandtheile

des Weingeistes Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff seien. — Ueber die früheren Wahrnehmungen hinsichtlich der Bildung von Wasser und Kohlenäure bei der Verbrennung des Weingeistes, und über die Schlüsse, welche Lavoisier daraus, nach der Erkenntniß der Zusammensetzung dieser Körper, in Beziehung auf die Zusammensetzung des Weingeistes zog, habe ich schon Seite 248 ff. gesprochen. Lavoisier betrachtete den Kohlenstoff, den Wasserstoff und den Sauerstoff als die hauptsächlichsten Bestandtheile des Weingeistes, hielt es indeß (in der Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Weingeist und anderen brennbaren Körpern, welche in den 1787 erschienenen Memoiren der Pariser Akademie für 1784 enthalten ist) für wahrscheinlich, es möchten noch einige andere Körper in geringer Menge in die Zusammensetzung desselben eingehen. In der That behauptete Th. von Saussure, der Weingeist enthalte auch Stickstoff (vergl. Seite 258), welche Angabe er indeß selbst 1814 berichtigte. Die Analyse des Alkohols, welche er damals publicirte (vergl. Seite 260), stimmt mit der richtigen Zusammensetzung dieses Körpers so nahe überein, daß wir hier die Angaben über die Ermittlung der Bestandtheile des Alkohols schließen können.

In den früheren Behauptungen über die Zusammensetzung des Weingeistes, welche eben besprochen wurden, liegt bereits Vieles, was an spätere Ansichten über die rationale Constitution dieses Körpers erinnert. In den ersten Jahren nach der Entdeckung der entfernteren Bestandtheile des Weingeistes bekümmerte man sich wenig darum, welche näheren Bestandtheile in demselben anzunehmen seien. Später wurden wieder Ansichten darüber aufgestellt, und zwar hauptsächlich in Beziehung auf die Umwandlung des Weingeistes in Aether; ich werde über diese späteren Ansichten in Betreff der rationellen Constitution des Alkohols, so weit dies im Plan dieser Arbeit liegt, weiter unten, bei der Betrachtung der Meinungen über die Entstehung und die Constitution der Aetherarten, berichten. Zunächst ist zu untersuchen, welche Vorstellungen man sich früher über die Erzeugung des Weingeistes, über die Gährung, machte.

Weingeist.  
Ansichten über  
seine Constitution.

Die Kenntnisse der Alten über die Gährung waren rein empirisch, ohne daß sich auch nur eine Spur einer theoretischen Auffassung dieses Vorganges finde. Die älteste Wahrnehmung der Weingährung reicht über die Grenze

Gährung.  
Kenntnisse der Alten  
darüber.

Gährung.  
Kenntnisse der Alten  
darüber.

der sicheren historischen Nachrichten hinaus; nach der Sage der Aegypter lehrte Osiris, nach der der Griechen Bacchus die Menschen, den Weinstock zu bauen und Wein zu bereiten; nach der Aussage der ältesten israelitischen Schriften geschah dies zuerst durch Noah. Die Aegypter und die Germanen kannten schon vor dem Anfang unserer Zeitrechnung die Bereitung des Bieres; daß der Saft des Palmbaumes, der von Obst, Honig und Wasser u. a. zu Wein werden (die geistige Gährung zeigen) kann, war gleichfalls bekannt. Die Brotgährung war den Israeliten zu Moses' Zeit bekannt, welcher gesäuertes (durch Sauerteig zum Gähren gebrachtes) von ungesäuertem Brote unterscheidet. — Zur Einleitung der Gährung des Brotes bedienten sich die Alten eines Zusatzes von früher vorbereitetem und sauer gewordenem Teige, oder von Bierhese (dem Schaum, welcher sich bei der Gährung des mit Getreide bereiteten Getränkes bildet: Galliae et Hispaniae frumento in potum resoluto, spuma ita concreta pro fermento utuntur; qua de causa levior illis, quam ceteris, panis est, berichtet Plinius), oder von Weinhese, die mit Mehl vermischt aufbewahrt und als Ferment angewandt wurde. Plinius meint, bei der Gährung des Brotteiges sei Säure thätig: palam est naturam (farinae) acore fermentari.

Verwirrung des Begriffs Gährung bei den Alchemisten u. Sarrchemisten.

Bei den Alchemisten finden sich die Bezeichnungen fermentatio und fermentum sehr häufig, aber ich verzweifle fast daran, mir einen klaren Begriff über den Sinn, den jene damit verbanden, zu verschaffen. Diese Ausdrücke sind bei den Alchemisten des 13. bis 15. Jahrhunderts in einer sehr allgemeinen Bedeutung genommen. Damals wurde kein Unterschied zwischen unorganischen und organischen Körpern gemacht; die Metalle dachten sich Viele als aus einer Art Samen entstehend; Ausdrücke, welche jetzt nur in Beziehung auf organische Substanzen angewandt werden, wurden damals auch in Hinsicht auf unorganische gebraucht. So findet man bei den Schriftstellern des genannten Zeitraumes oft den Ausdruck Putrefaction für die langsame Auflösung eines unorganischen Körpers, so wird häufig Fermentation als gleichbedeutend mit Digestion, und die Bezeichnung Ferment für jede chemisch wirkende Substanz gebraucht. Häufig bedeutet auch bei den Alchemisten fermentum den Stein der Weisen, oder einen zu seiner Darstellung nothwendigen Körper. Ueber die Unverständlichkeit der Alchemisten in Beziehung auf das, was sie unter Gährung verstanden, mögen die nach-

Lull's Ansichten.

folgenden Stellen urtheilen lassen. Raymund Lull hat in dem zweiten

Thaile seines Testamenti novissimi ein Kapitel de Fermentis, welches anfängt: Fili, cum medicinis fermentorum potes fermentare naturam omnium corporum, et dicimus tibi, quod antequam velis fermentare, videas primo quod fermentum bene praeparatur. Fili, praeparatio istius est, quod illud sit transactum primo per naturae principalia controvertentia, antequam de isto facias fermentationem; quia tibi illud fiat principio pulvis calcinatus per liquefactionem, secundo pulvis resolutus per dissolutionem, et tertio pulvis inceratus per coagulationem, et quarto sublimatus per separationem. — — Fili, fermentum est corpus perfectum subtiliatum, et alteratum per potestatem dictorum convertentium. Nicht viel weniger unklar sind die Befehlungen, welche Petrus Bonus von Ferrara in seiner (um 1330 bis 1340 geschriebenen) Margarita pretiosa über die fermentatio giebt; er giebt wenigstens zu, daß dieser Gegenstand im Allgemeinen sehr dunkel behandelt wurde, zeigt an, daß, was er über das fermentum sagt, sich zunächst auf den Stein der Weisen beziehe, und behauptet endlich, das Ferment verführe die in Gährung zu bringende Masse in einen dem feinigsten gleichen Zustand. Das Kapitel der genannten Schrift, welches de fermento handelt, enthält Folgendes: De fermento, sine quo ars Alchemiae perfici et compleri non potest, occultissime et velatis sermonibus tractaverunt philosophi, quoniam ipsum est de secretissimis terminis hujus. Sicut igitur intelligimus, disseramus nunc. Apud philosophos fermentum dupliciter videtur dici: uno modo ipse lapis philosophorum) ex suis elementis compositus, et completus in comparatione ad metalla; alio modo illud, quod est perficiens lapidem et ipsam complens. De primo modo dicimus, quod sicut fermentum pastae: (Brotteig) vincit pastam, et ad se convertit semper, sic et lapis convertit ad se metalla reliqua. Et sicut una pars fermenti pastae habet convertere infinitas partes pastae et non converti, sic et hic lapis habet convertere plurimas partes metallorum ad se, et non converti. Wie der Sauerteig eigentlich wirkt, sagt aber Petrus Bonus nicht; er beschränkt sich auf die Bemerkung, dieser Stoff wirke per virtutem quandam occultam, per quam recipit potentiam alterandi et convertendi aliam pastam ad se. Auch das Liber duodecim portarum des Georg Ripley enthält eine Abhandlung de fermentatione, aber auch nur im alchemischen Sinne, und so noch viele andere Schriften des 15. Jahrhunderts, in denen ebenso wenig über die damaligen Ansichten betreffs der eigentli-

Gährung.

Petrus Bonus' Ansichten.

Gährung.

hen Gährung zu lernen ist, wie aus den eben mitgetheilten Stellen der früheren.

Basilius Valentinus' Ansichten.

Etwas deutlicher äußert sich über die eigentliche Gährung Basilius Valentinus. In seinem »Triumphwagen des Antimonii« ist die Rede davon, daß man zu der Bereitung des Bieres Hefe anwende, »welche dem Bier eine innerliche Entzündung bringt, daß sich in sich selbst erhebt, und eine Absonderung und Scheidung geschieht des Trüben von dem Klaren«. Er scheint zu glauben, der Weingeist (dessen Abscheidung auch aus Bier durch die Destillation er kannte) präexistire in der ungegohrenen Flüssigkeit, die Gährung sei eine Reinigung, durch welche der Weingeist erst offenbar werde; ungegohrenes Bier zeige bei dem Trinken keinen Effect, »dieweil der wirkende Spiritus durch die Unreinigkeit sein Amt zu vollbringen verhindert wird, wie denn ebener Massen und in gleichen am Weine befunden und gespüret wird, daß derselbige vor seiner Verährung, ehe die Unreinigkeit dadurch von ihm abgefondert wird, sein Amt zu wirken nicht so vollständig verrichten noch vollbringen kann, wie nach der Absonderung und Scheidung *puri ab impuro*, welches nun alles durch die Trunkenheit beweislich gemacht wird; da man siehet und befindet, daß neu unvergohren Bier, und neu unvergohrner Wein, keinen spiritum bei der operation von sich giebt«. Uebrigens braucht auch noch Basilius den Ausdruck Fermentation für chemische Veränderung unorganischer Substanzen.

Libavius' Ansichten.

Libavius sagt in seiner *Alchymia* (1595) über die Gährung: *Fermentatio est rei in substantia, per admisionem fermenti quod virtute per spiritum distributa totam penetrat massam et in suam naturam immutat, exaltatio*. Das Ferment müsse von verwandter Natur sein, wie die in Gährung zu bringende Substanz; die letztere müsse sich im flüssigen oder doch in leicht zertheilbarem Zustande befinden. Die Wirkung des Ferments beruhe auf der Wärme (*agit fermentum praesidio caloris interni maxime*). Ueber die geistige Gährung insbesondere sagt er noch: *Sunt etiam fermentationes in vegetabilibus. Et primum quidem illa usitatissima in massa frumentacea per fermentum acidum, cujus naturam imitatur vel etiam superat spiritus ardens ex frumentis extractus, vel fecibus potionum inebriantium, sicut et ipsae feces vini vel cerevisiae fermentant. Deinde est fermentatio potuum, qua fervere et secessu facta repurgantur. Ea item fit per feces valentes e vino vel cerevisia sumtas. Ita cum e polenta aquam ardentem elicere volunt, eam fermentant*

Mulatur enim illa mistura ad naturam fermenti, maxime si his fiat. In dem ersten Theile seiner Commentariorum Alchemiae spricht er sich dagegen aus, die Digestion und die Fermentation als einerlei Operation zu betrachten; die erstere sei ein motus ad misionem, non ad perfectionem, welche letztere durch die exaltatio in der Fermentation vor sich gehe. Er spricht hier auch davon, daß die Putrefaction der Fermentation nahe vermandt sei, und sich hauptsächlich davon durch die Art der Produkte unterscheiden. Darin stimmten auch alle folgenden Chemiker überein, daß Fermentation und Putrefaction verschiedene Wirkungen einer ähnlichen Ursache seien.

Gährung.

Der Ausdruck Fermentation behält indefs seine ausgedehnteste Bedeutung bei den meisten Jatrochemikern, bei denen damit fast jede Einwirkung, welche zwei Körper auf einander hervorbringen, bezeichnet wird. Es geschieht dies z. B. bei van Helmont, dessen (1648 publicirter) Ortus medicinae geradezu die Behauptung enthält, bei jeder Veränderung finde Gährung Statt: Docebo, omnem transmutationem formalem praesupponere fermentum corruptivum. Auf Gährung beruhe die Bildung des Gases im Regen, welches Aufstoßen verursacht, die anderen physiologischen Vorgänge im Körper (Erzeugung des Blutes und anderer Säfte), die von ihm gezahlte wunderbare Entstehung von Thieren (vergl. Theil I, Seite 118), das Aufbrausen von Alkalien und Säuren, und viele andere Erscheinungen. In Beziehung auf die geistige Gährung macht er aufmerksam auf die dabei stattfindende Entwicklung eines Gases; er handelt davon unmittelbar nach der Besprechung, daß ein Gas bei der Verbrennung der Kohlen entstehe, aber ich finde keine Stelle bei ihm, worin er diese beiden Gase ausdrücklich als einerlei Körper bezeichnet. Die Benennung spiritus sylvestris geht bei ihm auf sehr verschiedene Gase (vergl. Theil I, Seite 121 f.); das bei dem Verbrennen von Kohlen entstehende Gas nennt er specieller gas carbonum, das bei der Weingährung sich entwickelnde gas vinorum. Dagegen macht er die richtige Bemerkung, bei der (geistigen) Gährung werde etwas verflüchtigt, was ohne Gährung sich als Kohle zeigen könne (fermentum volatilitat, quod alias in carbonem mutatur); bestimmt erklärt er, das gas vinorum sei von dem Weingeist gänzlich verschieden; er selbst habe früher, auctoritate scriptorum ignorantum delusus, an die Identität beider Körper geglaubt, aber er habe sich durch Experimente von der Verschiedenheit derselben überzeugt. Er drückt sich, aber undeutlich, so über die Gährung aus,

Van Helmont's Ansichten.

Brachtung des bei der Gährung sich entwickelnden Gases.

Gährung.

als ob aus dem Ferment in die gährungsfähige Masse etwas einem Samen Vergleichbares übergehe, in dessen Entwicklung die Gährung bestehe; imago fermenti impraegnata (die gährungsfähige) massam semine, ist der Abschnitt seines Werkes überschrieben, wo er vorzüglich von der Gährung handelt.

Später, 1664, untersuchte Wren das bei der Gährung sich entwickelnde Gas, und fand, daß es, ähnlich dem aus Weinstein mit Säure gewonnenen, absorbirbar durch Wasser ist (vergl. Theil III, Seite 180 f.). Weniger die Bildung eines Gases, als die Mitwirkung der atmosphärischen Luft

Mayow's Ansichten über die Mitwirkung der Luft bei der Gährung und Fäulniß.

oder eines in derselben enthaltenen Körpers berücksichtigte Mayow, welcher in seinem Tractate de Sal Nitro et Spiritu nitro-aëreo (1669; vergl. Theil III, Seite 191 ff.) auch über den Einfluß des von ihm in der Luft angenommenen salpeterartigen Bestandtheiles auf die Gährung handelt. Seine Darstellung wird dadurch undeutlich, daß er geistige Gährung, Essiggährung und Fäulniß in Eins zusammenwirft, und was er in einer Beziehung Richtiges sagt, ist oft in anderer Hinsicht irrig. So meint er, bei jeder Gährung sei die Mitwirkung der atmosphärischen Luft, oder vielmehr des spiritus nitro-aëreus aus ihr, nothwendig, und stützt diese Behauptung auf Beobachtungen über die Fäulniß und die Mittel, diese abzuhalten. (Quando rerum corruptio a calido humidoque extraneis insituitur, motus intestinus a particulis nitro-aëreis ab aëre suggestis praecipue efficitur. — — Hinc ea, quae spiritum nitro-aëreum excludunt, res a corruptione vindicant; quae ratio est, quod vegetabilium fructus, uti etiam carnes butyro coopertae, a putredine diu praeserventur.)

Unterscheidung der Fermentation und der Effervescenz. — Sylvius de le Boë.

Auf die Unzulässigkeit der Ansicht, das Aufbrausen der Säuren und (kohlsauren) Alkalien gehöre unter die Gährungsercheinungen, machte zuerst Sylvius de le Boë in seiner Disputatio de alimentorum fermentatione in ventriculo (1659) aufmerksam, wo er behauptete, bei der eigentlichen Gährung gehe eine Zerlegung, bei der Effervescenz der Säuren und Alkalien aber eine Verbindung vor sich. Effervescencia ex spiritus acidi et salis lixiviosi, aliusve subjecti cujusvis fixum salem concludentis, com cursu orta toto caelo differt a fermentatione. Hujus namque finis est partium misti ad faciliorem sui segregationem dispositio per salicidarundem vinculi dissolutionem; illius autem, spiritus acidi cum lixivioso sale coagulatio, aliove subjecto concentratio, adeoque cum ipsi conjunctio.

Die Nothwendigkeit dieser Unterscheidung sah auch N. Lemery in sei-

nera Cours de chymie (1675) ein, ob er gleich Fermentation und Effervescenz manchmal noch verwechselt. Nachdem er die letztere abgehandelt hat, sagt er: La fermentation qui arrive à la paste, au moust, et à toutes les autres choses semblables, est differente de celle dont nous venons de parler, en ce qu'elle est bien plus lente; elle est excitée par le sel acide naturel de ces substances, lequel se dégageant et s'exaltant par son mouvement, rarefie et éleve la partie grossière et huileuse qui s'oppose à son passage, d'où vient qu'on voit soulever la matière. La raison pour laquelle l'acide ne fait point fermenter les choses sulphureuses avec tant de bruit et tant de promptitude qu'il fait fermenter les alcali, c'est que les huiles sont composées de parties pliantes qui céèdent à la pointe de l'acide, comme un morceau de laine ou de cotton céèderoient à des aiguilles qu'on pousseroit dedans. Ainsi il me semble, qu'on pourroit admettre deux sortes de fermentation; une qui seroit de l'acide avec l'alcali, et on l'appelleroit effervescence, et l'autre qui seroit lors que l'acide rarefie peu à peu une matière molasse comme la paste, ou claire et sulphureuse comme le moust, le sydre et tous les autres suc de plantes: on nommeroit cette dernière sorte, fermentation.

Gährung.  
N. L'émery's An-  
sichten.

Was nach L'émery's Meinung bei der geistigen Gährung eigentlich vorgeht, ergibt sich aus folgender Stelle. Er bespricht, daß der ungegohrene Most nicht berausche und bei der Destillation keinen Weingeist abgebe, was beides erst nach vollendeter Gährung eintrete; pour expliquer cet effet, il faut savoir que le moust contient beaucoup de sel essentiel; ce sel comme volatil faisant effort dans la fermentation pour se détacher des parties huileuses par lesquelles il étoit comme lié, il les pénètre, il les divise et il les écarte jusqu'à ce que par ses pointes subtiles et tranchantes il les ait rarefiées en esprit; cet effort cause l'ébullition qui arrive au vin, et en même temps sa purification; car il en fait séparer et écarter les parties les plus grossières en forme d'écume, dont une portion s'attache et se pétrifie aux côtes du tonneau, et l'autre se précipite au fond, c'est ce qu'on appelle le tartre et la lie. L'esprit inflammable du vin n'est donc autre chose qu'une huile exaltée par des sels. Nicht so richtig, als dieses van Helmont gethan hatte, unterschied L'émery das sich bei der Gährung entwickelnde Gas von dem Weingeist, indem er beide mit demselben Namen bezeichnet; was er esprit nennt, bedeutet oft richtig den letzten Körper, aber unrichtig wendet er es z. B. in folgender Stelle an:

Gährung.

La fermentation est une ébullition faite par des esprits qui cherchent issuë pour sortir de quelque corps: car rencontrant des parties terrestres ou grossiers qui s'opposent à leur passage, ils font gonfler et rarefier la matière jusqu' à ce qu'ils en soient détachez.

Becher's Ansichten.

Becher hielt die Gährung für etwas der Verbrennung Aehnliches; wie bei der letzteren (vergl. Theil III, Seite 108), so finde auch bei der ersteren eine Zertheilung Statt. Auch er glaubte, bei der (geistigen) Gährung müsse die Luft einwirken können; nur Süßes (Zuckerhaltiges) könne die (geistige) Gährung erleiden; der Weingeist entstehe erst durch die Gährung; die geistige wie die Essiggährung beruhe auf der Einwirkung salziger und schwefliger (brennbarer) Partikeln auf einander, und je nachdem die einen oder die anderen vorwalten, entstehe Essig oder Alkohol (vergl. Seite 283); endlich meinte er, der Essig könne künstlich wieder in Alkohol verwandelt werden, indem er das Aceton für identisch mit Weingeist hielt. — Weitläufig handelt Becher über die Gährung in seiner *Physica subterranea* (1669). Er sagt hier, die Fäulniß habe das mit der Gährung gemein, daß bei beiden Processen eine Zertheilung (*rarefactio*) statthabe, aber die erstere bilde verschlechterte, die letztere verbesserte Producte. Drei Arten der Gährung gebe es, *intumescens* (Gasentwicklung, die bei dem Aufschwellen kranker Thiere, bei der Vermischung von Alaunsolution mit Weinstein und in ähnlichen Fällen sich zeige), *proprie fermentatio* (Gährung im engeren Sinne oder geistige Gährung) und *acetificatio seu acescentia* (Essiggährung). Die unversehrten Trauben kommen nach ihm nicht in geistige Gährung, weil die Luft keinen Zutritt hat (doch giebt er zu, außer der Gährung an der Luft, der *fermentatio aperta*, gebe es auch eine *fermentatio clausa*, bei welcher in den Getränken sich eine große Menge *syvestrium spirituum* anhäufe). Die geistige Gährung werde augenblicklich gehemmt durch Zusatz von Weinstein oder Weingeist in angemessener Menge. Weiter behauptete er, Wein könne bei völligem Abschluß der Luft in Essig übergehen. Von seinen anderen weitläufigen Deductionen läßt sich nicht wohl ein Auszug geben; doch will ich hier noch die concisere Zusammenfassung seiner Ansichten mittheilen, welche sein *Alphabetum minerale* (1682) enthält: *Sunt duae rarefactionis species, quibus natura ut duobus brachiis utitur: fermento nempe et igne, scilicet fermentatione et ustione: sororibus germanis, utrisque naturae ancillis, summe necessariis. Fermentatio est particularum sulphurearum condensatarum elevatio, rare-*

facilio et extensio, mediante fermento et aëre. Ubi notandum: 1) Nihil in coccluso fermentare. 2) Fermentationis finem esse acescentiam. 3) Nihil fermentare, quod non sit dulce. Acida enim, ut mala citrea, sal commune, nitrum non fermentantur. 4) Si fermentatio justo diutius continet, elevari particulas salinas et praedominare sulphureis, fierique acetum. 5) Ante fermentationem non dari spiritum ardentem. 6) Reactione aceti spiritus, super quodam testaceo, condensari rursus particulas salinas, et prodire sulphureas; ut in mixto videmus, quod saccharum et spiritum ardentem Saturni improprie vocant. 7) Fermentatione finita tria resultant; nempe faeces, substantia media subacida, et spiritus sulphurea inebrians.

Gährung.

Von besonderer Wichtigkeit für die Geschichte der Chemie sind Willis' und Stahl's Ansichten über die Gährung, weil sie (in der Ausbildung, die ihnen der Letztere gab) bis zum Sturze des phlogistischen Systems allgemein angenommen blieben, und weil sich in ihnen Behauptungen finden, welche, in einer dem jetzigen Zustande der Wissenschaft entsprechenden Weise, in neuerer Zeit wieder discutirt worden sind. In Willis' und Stahl's Gährungstheorien ist zuerst der Satz deutlich ausgesprochen, ein in Zersetzung begriffener Körper könne diesen Zustand auf einen anderen übertragen. In früheren Schriften wird zwar schon manchmal die Gährung als auf einer Bewegung beruhend bezeichnet, aber die genannten Chemiker nehmen zuerst an, das Ferment befinde sich in einer zersetzenden Bewegung und trage diese auf den gährungsfähigen Körper über.

Auffstellung der Ansicht, Gährung beruhe auf einer Uebersetzung der Bewegung.

Willis handelt über die Gährung in seiner Diatribe de fermentatione, welche zusammen mit einer Diatribe de febris 1659 publicirt wurde. Er behauptet darin, als die Elemente der Körper seien mit größter Wahrscheinlichkeit spiritus, sulphur, sal, aqua et terra anzusehen; ein Körper, welcher diese Elemente so enthalte, daß sie darin zu mehreren näheren Bestandtheilen vereinigt seien (ein aus heterogenen Bestandtheilen zusammengesetzter Körper), könne sich durch Gährung verändern, indem diese jene Elemente in Bewegung setze, aus den bisher bestanden habenden Verbindungen herausbringe und zu neuen vereinige. Fermentatio est motus intestinus cujusvis corporis, cum tendentia ad perfectionem ejusdem corporis vel propter mutationem in aliud. Das Ferment sei ein Körper, welcher in innerer Bewegung begriffen sei, und es wirke auf den gährungsfähigen Körper, indem es diesem seine Bewegung mittheile. Plures sunt modi quibus

Willis' Ansichten.

Gährung.

fermentatio promovetur. Primus et praecipuus erit fermenti cujusdam corpori fermentando adjectio; cujus particulae cum prius sint in vigore et motu positae, alias in massa fermentanda otiosas et torpidas exsuscitant, et in motum vindicant.

Stahl's Ansichten.

Stahl hat seine Ansichten vorzüglich in seiner Zymotechnia fundamentalis (1697) ausgesprochen; die wichtigsten Stellen werde ich nach der (1734 erschienenen) deutschen Uebersetzung dieser Schrift anführen. — Er behauptet, Gährung und Fäulniß seien analoge Vorgänge, und es lasse sich selbst leicht darthun, daß die Gährung nur ein specieller Fall der Fäulniß sei. Er giebt folgende Beschreibung der Gährung: »Die fermentation ist eine, durch eine wässerichte Flüssigkeit verursachte zusammenstoßende und reibende Bewegung unzähliger, aus Salz, Del und Erde, zwar nicht aufs innigste und allerfesteste, doch in gewissem Maaße mit einander verknüpfter Theilchen, wodurch die Verbindung ihrer Grundanfänge« (Elemente) »allmählig geschwächt, ja in der That auseinandergesetzt, und durch langwieriges Untereinandertreiben verdünnt, hingegen andere aufs neue zusammenstoßende Theilchen mit einander verwickelt, und in solcher Verwicklung theils außerhalb des flüssigen Wassers verstossen, theils aber in demselben aufrethalten werden, welche jedoch aus selbigem ebenfalls abgefondert oder abgezogen werden können. — Oder auch in weitläuftigerem Verstande: Die fermentation ist eine innerliche Bewegung, wodurch verschiedene nicht allzu fest verknüpfte Zusammensetzungen vermittelst einer dahin dienlichen Feuchtigkeit ergriffen, und durch langwieriges Untereinandertreiben an einander gerieben und gestoßen werden, weßfalls die Verknüpfung des gegenwärtigen Zusammenhanges von einander gerissen, die abgerissenen Theilchen aber durch das stete Reiben verdünnet und in eine neue und zwar stärkere Verbindung versetzt werden«. Weiter wird von dem Subjecte der Fermentation, dem (gährungsfähigen) Körper gehandelt; es wird gesagt, er müsse (aus Salz, Del und Erde) zusammengesetzt sein, und zwar wird angenommen, er bestehe aus heterogenen kleinsten Theilchen (moleculis); als gährungsfähige Körper werden namentlich genannt die Zucker, Mehl und Milch enthaltenen. Später demonstrirt er, daß die innere Bewegung in einem Körper diesen verändern könne, und sucht an Modellen zu beweisen, wie die zusammengesetzten Moleculè eines Körpers durch einen äußeren Anstoß in ihrer Lage verändert und selbst zerlegt werden können. Seine Argumentation in einen kurzen Auszug zu bringen, habe ich vergeblich versucht. Im Allg.

meinen geht seine Ansicht dahin, bei der gährenden Bewegung werde der ursprüngliche in einem gewissen Verhältniß aus salzigen (sauren), öligen (brennbaren) und wässerigen Partikeln bestehende Körper in mehrere andere Substanzen umgewandelt, welche dieselben Bestandtheile, aber in anderen Verhältnissen, enthalten; bei der geistigen Gährung bilde sich eine Substanz, in welcher die brennbaren Partikeln vorwalten (Weingeist), bei der sauren Gährung vereinige sich der Weingeist mit einem Ueberschuß an Säure. Den Weingeist selbst betrachtete Stahl als nicht in dem gährungsfähigen Körper charakterisirend, sondern als durch die Gährung neu gebildet. — (Dafür, daß Stahl die Uebertragung der zersetzenden Bewegung von einem Körper auf einen andern bestimmt aufgefaßt hatte, mag als Beweis hier noch eine Stelle aus seinen Fundamentis Chymiae dogmatico-rationalis et experimentalis stehen, welche nebst mehreren andern zur Erläuterung seiner Ansichten über Gährung und Fäulniß der erwähnten Uebersetzung seiner Zymotechnia beigelegt ist: »Ein Körper, der in der Fäulung begriffen ist, bringt einem andern von der Fäulung annoch befreiten, sehr leichtlich die Verderbung zu Wege, ja es kann ein solcher, bereits in innerer Bewegung begriffener Körper einen andern annoch ruhigen, jedoch zu einer sothanan Bewegung geneigten, sehr leicht in eine solche innere Bewegung hineinreißen.«)

Gährung.  
Stahl's Ansichten.

Stahl's Anhänger hielten lange an dieser Theorie der Gährung fest; nur wurde, was Stahl als ölige Theile bezeichnet hatte, später immer als Phlogiston benannt (die Zymotechnia erschien, wie erwähnt, 1697; den Ausdruck Phlogiston führte Stahl's Specimen Becherianum 1702 in häufigeren Gebrauch ein). Kunkel scheint zwar nicht ganz einverstanden mit diesen Ansichten gewesen zu sein; Stahl's Zymotechnia kam mehrere Jahre vor seinem Tode heraus, und er kannte sie auch wohl, als er in den letzten Jahren seines Lebens das Laboratorium chymicum schrieb, aber er meint darin, »daß bishero keiner gelebt, und noch zur Zeit nicht lebet, auch nimmer kommen wird, der das Punctum Fermentationis recht accurat treffen sollte«. Uebrigens erwähnt hier Kunkel noch, daß die Gährung durch Zusatz von Säure, namentlich Schwefelsäure, oder Weingeist gehemmt werde. — Boerhave stimmt mit Stahl darin überein, daß er die Gährung als auf einer inneren Bewegung beruhend ansieht; er spricht in Hinsicht auf diese Erscheinung mehr von dem Effect als von dem Vorgang selbst. Seine Definition der Gährung ist: Fermentationis nomine intelligam motum intestinum, excitatum in Vegetabilibus, quo haec ita

Boerhave's Ansichten.

Gährung.

mutantur, ut liquor, in destillatione inde primo vi ignis assurgens, sit acer, aquae miscibilis, calidi aromatici saporis, in igne olei instar inflammabilis, tenuis, volatilis; vel acer, acidus, ignem exstinguens et flammam, minus volatilis, tenuis. Er unterscheidet zwei Arten der Gährung, die geistige und die saure; er behauptet, wahre Gährung habe nur bei vegetabilischen Substanzen Statt, bei animalischen nur Fäulniß, welche indeß auch auf einer inneren Bewegung beruhe.

Wiegleb's Ansichten.

Erst 1776 wagte ein Chemiker, Stahl's Ansichten über die Gährung offen zu bestreiten. Für mehrere Körper, welche man früher als durch chemische Proceße neu erzeugt betrachtet hatte, suchte man damals zu zeigen, daß sie dabei nur abgeschieden werden; so wurde damals allgemein anerkannt, daß bei der Verbrennung der Pflanzen das in der Asche sich findende Alkali nicht neu gebildet, sondern nur abgeschieden wird. Wiegleb nahm an der Entscheidung dieses Gegenstandes thätigen Antheil (vergl. Theil III, Seite 49), und der Erfolg, dessen er sich dabei erfreute, mag ihn veranlaßt haben, ähnliche Behauptungen in Beziehung auf die Gährung aufzustellen. In seinem »Neuen Begriff von der Gährung und den ihr unterwürfigen Körpern« (1776) suchte er die Ansicht durchzuführen, Weingeist und Essigsäure seien in den gährungsfähigen Körpern schon gebildet, als nähere Bestandtheile, aber in fester Verbindung, enthalten, und bei der Gährung werden sie nur abgeschieden. Gren und besonders Westrumb suchten ihn zu widerlegen, der Letztere durch Versuche, wonach aus ungegohrenen Flüssigkeiten durch Destillation für sich kein Weingeist und durch Destillation mit Salpetersäure Nichts, was dem Salpeteräther ähnlich sei, erhalten werde.

Wiegleb's Theorie fand keine Unterstützung. Dagegen richtete sich zu jener Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr auf die Gasentwicklung, welche bei der geistigen Gährung statthat. Mac-Bride hatte in seinen Experimental Essays (1764) gezeigt, daß bei der Gährung und der Fäulniß das Gas sich entwickelt, welches Black als fixe Luft genauer kennen gelehrt hatte. Cavendish bestimmte 1766, daß Zucker bei der geistigen Gährung 57 Procent (richtiger ist 51 Procent) fixe Luft liefere, welche mit der aus Marmor zu erhaltenden identisch sei.

Ansichten der Antisiphlogistiker über die Gährung. — Lavoisier's Erklärung derselben.

Lavoisier stürzte bei seiner Reform der chemischen Theorie auch die Ansichten Stahl's über die Gährung; seine eigene Meinung, welche sich auf die neu gewonnene Erkenntniß der Elementarbestandtheile in den vege-

tabulischen Verbindungen stützte, publicirte er in seinem *Traité élémentaire de chymie* (1789). Seine Erklärung ist merkwürdig, weil sie durchweg auf Annahmen von Quantitätsverhältnissen beruht, die alle irrig sind, ohne daß die daraus gefolgerte Ansicht in gleichem Grade irrig wäre. Der absolute Alkohol war damals noch nicht bekannt, für die quantitative Zusammensetzung des Zuckers, der Essigsäure u. s. w. wurden ganz unrichtige Zahlen angenommen. Widersprüche in der Erklärung fehlen nicht; so giebt Lavoisier an, die entwickelte Kohlensäure, deren Gewicht er bestimmte, enthalte sehr viel Wasser; aber in der Berechnung findet sich dieselbe Quantität Kohlensäure als wasserfreie. Seine Berechnung ist, mit möglichster Vereinfachung der bis auf Grane angegebenen Verhältnisse:

Ansichten der Antiphlogistiker über die Gährung. — Lavoisier's Erklärung derselben.

95,9 Pfund (krystallisirter Rohr-) Zucker bestehen aus 26,8 C; 7,7 H; 61,4 O.  
 und sollen nach einem Versuche folgende Zerlegungsproducte ergeben haben:

57,7 Pfund Alkohol, welche bestehen aus 16,7 C; 9,6 H; 31,4 O.

35,3 Pfund Kohlensäure, welche bestehen aus 9,9 C; 25,4 O.

2,5 Pfund Essigsäure, welche bestehen aus 0,6 C; 0,2 H; 1,7 O.

Der wahre Vorgang ist:

95,9 Pfund (krystallisirter Rohr-) Zucker bestehen aus 40,4 C; 6,1 H; 49,4 O.  
 und geben bei der Gährung:

51,6 Pfund Alkohol, welche bestehen aus 26,9 C; 6,7 H; 18,0 O.

49,4 Pfund Kohlensäure, welche bestehen aus 13,5 C; 35,9 O.)

Lavoisier meint nun, bei Vergleichung dieser Quantitäten sehe man, daß der Gehalt des Zuckers an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff hinreichend, allen Alkohol, alle Kohlensäure und alle Essigsäure, welche bei der Gährung entstehen, zu bilden; es sei nicht nöthig anzunehmen, daß Wasser dabei zerlegt werde; man müsse denn glauben, Wasserstoff und Sauerstoff seien schon im Zucker als Wasser enthalten. (In Beziehung auf die Essigsäuregährung bemerkt Lavoisier später, wo er diese Erscheinung abhandelt, richtig, hierbei trete Sauerstoff aus der Luft zu.) Nach ihm besteht die Weingährung darin, daß der Zucker, ein Dryd, in zwei Theile getrennt werde; der darin enthaltene Sauerstoff verbinde sich mit einem Theile des Kohlenstoffes und bilde Kohlensäure; der andere Theil des Kohlenstoffes verbinde sich mit dem Wasserstoff, um eine brennbare Substanz, den Alkohol, zu erzeugen, so daß, wenn es möglich wäre, die Kohlensäure mit dem Alkohol zu verbinden, wieder Zucker entstehen müßte. Doch macht er noch einmal darauf aufmerksam, daß der Alkohol auch Sauerstoff enthalte, und diesem Sauerstoffgehalt schreibt er es zu, daß der Alkohol mit Wasser mischbar sei.

Gährung.  
Spätere Ansichten.

Wir können hier die ausführlichere Geschichte der Ansichten über die geistige Gährung schließen, da mit Lavoisier's Behandlung dieses Gegenstandes die Untersuchung darüber den Charakter annimmt, welchen sie jetzt noch hat, und da es nicht in unserem Plane liegt, die neueren Arbeiten hier vollständiger anzuführen. Nur der späteren Meinungen wäre hier noch kurz zu erwähnen, welche Lavoisier's Ansicht entgegenstanden und jetzt nicht mehr beachtet werden. Es gehören dahin namentlich mehrere Behauptungen Fabbroni's, welche er in seiner Schrift *dell' arte di fare il vino* (die 1785 einen von der ökonomischen Gesellschaft zu Florenz über diesen Gegenstand ausgesetzten Preis erwarb, und 1787 publicirt wurde) und in einer 1799 auszugsweise bekannt gewordenen Abhandlung aufstellte. Er meinte, daß in dem gegohrenen Weine der Weingeist noch nicht fertig gebildet sei, wenigstens nicht als wesentlicher Bestandtheil, sondern er entstehe erst bei der Destillation des Weines. Diese Behauptung stützte er darauf, daß die alkoholische Flüssigkeit, die man bei der Destillation des Weines erhalte, mit dem Rückstande vermischte eine andere Flüssigkeit bilde, als der ursprüngliche Wein gewesen sei; daß der dem Weine zugesetzte Weingeist bei einer niedrigeren Temperatur davon abdestillirt werden könne, als der, welchen der Wein selbst bei dem Destilliren bilde; und endlich, daß man aus Wein durch Zusatz von kohlensaurem Kali keinen Alkohol abscheiden könne, außer aus altem Wein, und da nur wenig. Auch Berthollet äußerte sich in seiner *Statique chimique* (1803) in diesem Sinne, und meinte, der Alkohol habe in dem Weine noch keine isolirte Existenz, sondern dieser sei abgesehen von dem Weinstein und darin enthaltenen Säuren, ein homogener Körper, aus welchem sich erst bei dem Erhitzen Weingeist bilde. Brande (1811) und Gay-Lussac (1813) bewiesen hiergegen die Präexistenz des Alkohols in dem Weine vor der Gährung. Früher hatte Fabbroni geglaubt, die Weingährung beruhe auf der Einwirkung von Pflanzensäuren auf den Zucker des Mostes. Später betrachtete er als das Ferment bei der Weingährung eine vegetabilisch=animalische Materie (den Kleeber), meinte aber, die Gährungsproducte stammen nicht allein von dem Zucker, sondern auch wesentlich von dem Ferment; der Kohlenstoff des Kleebers liefere mit dem Sauerstoff des Zuckers die Kohlensäure und der desoxydirte Zucker bilde mit dem Wasserstoff und dem Stickstoff des Kleebers den Wein. Die schon von Lavoisier ausgesprochene Ansicht, daß die bei der geistigen Gährung auftretenden Producte wesentlich nur aus den We-

flanztheilen des Zuckers gebildet werden, vertheidigten zunächst wieder Gay-Lussac und Döbereiner.

Ueber die Entdeckung des Aethers findet man sehr verschiedene Angaben; bald soll Raymond Lull im 13., bald Basilius Valentinus im 15., bald Valerius Cordus im 16., bald Frobenius im 17. Jahrhundert ihn entdeckt haben. Es läßt sich nicht leugnen, daß höchst wahrscheinlich Raymond Lull bereits Weingeist mit Schwefelsäure behandelt hat, aber des Aethers geschieht doch bei ihm keine irgend deutliche Erwähnung. In seiner *Epistola accurtationis lapidis benedicti*, welche er an dem König Robert von Schottland schrieb, sagt er: *Habeas vitrioli bene laevidi, et optimi cinnabrii in aequali pondere, et insimul miscendo optime tere, et in sole desicca sic, quod tibi videatur, quod tota aquositas exhibit, sic exiverit. Tunc projice intus aquam tuam* (Weingeist, von dessen Bereitung er vorher gesprochen hat) *et distilla lento igne in principio, et in fine forti, ut moris est in aqua philosophorum acuta, et tunc spiritus quintae essentiae vitrioli et cinnabrii, quae principaliter constituunt lapidem mineralem, miscentur et conjungentur cum spiritu quintae essentiae aquae ardentis, qui spiritus est anima lapidis vegetabilis, ut tibi notum est. Et hoc continua usque ad decem vices, puta a quinta incipiendo. Et sic cum istis corporibus continua distillationes quinquies.* Diese letzteren Angaben scheinen mir bedeuten zu sollen, man solle die Destillation immer wieder mit neuen Materialien wiederholen, nicht aber, man solle das Destillat der ersten Operation wieder destilliren; Lull konnte nach diesen Angaben eine Mischung erhalten, worin sich Weingeist und Schwefelsäure befanden, aber keine Aussage findet sich bei ihm, die zunächst auf Aether hinwies. Auch bei Basilius Valentinus kommen Stellen vor, welche zeigen, daß er Weingeist mit Schwefelsäure behandelte, meist mit Zusatz noch anderer Substanzen. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« wird das Vitriolöl als rother Spiritus aus dem Vitriol bezeichnet; weiter heißt es: »So das Gold im Geist des gemeinen Salzes zerbrochen und geistlich gemachet wird, durch die Distillirung, und sein Schwefel ihm benommen, und dem rothen Spiritu nach seinem gewissen Gewichte zugefügt wird, daß er sich solviren möge,

Aether.  
Bekanntwerden  
seiner Darstellung  
mittels Schwefel-  
säure.

Aether.  
Bekanntwerden  
seiner Darstellung  
mittels Schwefelsäure.

alsdann putrificiret eine Zeitlang mit Spiritu vini ihm zugesetzt, weiter digerirt gelinde, und so öfter davon abgezogen, bis nichts mehr im Grunde bleibt, so kannst du ein aurum potabile machen. Merck aber, daß der rothe spiritus von seiner Schärfe muß corrigiret und in eine Süße gebracht werden, subtil durchdringend, liebliches Geschmacks und an Geruch wohlriechend.« In seiner »Offenbarung der verborgenen Handgriffe« lehret er die Bereitung des Vitriolöls, und sagt dann: »Dieses Oels nimm eine Mark, geuß darzu zehn Loth spiritus vini, der aufs höchste ist gebracht worden, und distillire es durch eine gläserne Retorte zusammen herüber, wenn das geschehen, so geuß neuen spiritum vini darzu, auch zehen Loth, und distilliers wohl vermacht herüber, das thue auch zum dritten mahl, also daß dreißig Loth spiritus vini zu einer Mark Oels kommen«. Von dem Destillat sagt er nichts; als Resultat der Arbeit soll ein »praeparirtes Oel« herauskommen, womit er nur den Rückstand gemeint zu haben scheint. Von diesen Stellen wurde namentlich die erstere zum Beweise angeführt, daß schon Basilus etwas über den Aether gekannt habe. — Eine Mischung von Weingeist und Aether war vielleicht die Arznei, welche Paracelsus unter dem Namen des spiritus vitrioli ant-epileptici anpries, und die er in seinem Tractat von natürlichen Dingen also machen lehret: »Es ist das mein Proceß, daß der spiritus vini werde in dem Vitriol imbibiret, nachfolgend destillirt, wie ich angezeigt habe, von den feuchten und trocknen spiritibus«. Wie seine Anhänger diese Stelle später auslegten, ergibt sich aus Pezoldt's unten anzuführender Bereitung der genannten Paracelsischen Arznei.

Eine bestimmtere Kenntniß des Aethers veranlaßte indeß zuerst Valerius Cordus, ein deutscher Arzt, welcher 1544 auf einer Reise in Italien starb. Die Vorschrift zur Bereitung des Aethers veröffentlichte nach desselben hinterlassenen Papieren Conrad Gesner, in dem Thesaurus Eponymy de remediis secretis (1552) und in einer Abhandlung de artificiosis extractionibus, de destillatione oleorum, de destillatione olei chalcanti (1561); sie wurde in die späteren Ausgaben der von Valerius Cordus auf Verlangen des Nürnberger Rathes ausgearbeiteten (1535 zuerst publicirten) ersten deutschen gesetzlichen Pharmacopöe, des Dispensatorii pharmacorum omnium, eingeschaltet. Hiernach sollen gleiche Theile dreimal rectificirten Weingeistes und Vitriolöls während zweier Monate digerirt, und dann im Wasser- und Aschenbade abdestillirt werden; das

Destillat bestehe aus zwei Flüssigkeiten, deren obere abgeseondert und als das oleum vitrioli dulce verum aufbewahrt werden soll. Es erwähnten zwar früher mehrere Chemiker dieses Präparats, z. B. Libavius in seiner Alchymia (1595; Spiritus vitrioli acidus vel oleum colcotarinum figitur cum vini spiritu, crebro circulando et abstrahendo donec in dulce oleum mutetur), Oswald Croll in seiner Basilica chymica (1608), Wittlis in seiner Pharmaceutice rationalis (1675; Quod in spiritu vini pars sulphurea a spirituosa distincta fuerit, hoc experimento didici: Rec. spiritus vitrioli [Vitriolsäure] acerrimi ℥β., spiritus vini rectificati ℥j.; misce in retorta vitrea et destilla in furno arenae, donec liquore [qui primo homogeneous videtur] avocato, crassamentum nigrum copiosum in fundo remaneat; spiritus hic capiti mortuo reasfundatur et duabus vel tribus cobobis destillatio repetatur; demum habebis duos distinctos liquores immiscibiles, videlicet unum acido-spirituosum inferius subsidentem, et alterum limpidissime oleosum, supernatantem, qui procul dubio vini pars sulphurea pura putaque est, separata et per se manens, dum pars spirituosa sali acido connubit; am Rande wird die öltartige [mit Wasser nicht mischbare] Flüssigkeit als sulphur sive oleum vini bezeichnet) u. A.; aber bald verlor sich die Kenntniß desselben fast gänzlich, so daß Stahl in seiner Dissertatio de elogiis vitrioli (1716) meinte, es könne sich gewiß Niemand rühmen, ein süßes Del aus Vitriolsäure darzustellen, womit sich doch Paracelsus so sehr gebrühet habe. Wenig trug auch zur chemischen Kenntniß des Aethers die Verbreitung seiner Mischung mit Weingeist bei (ein »Unterricht vom Gebrauch des Balsami liquidi und liquoris anodynus mineralis« erschien schon 1706), die zuerst ein Haller Apotheker Martmeyer unter dem letzteren der eben angeführten Namen oder als Panacea vitrioli verkaufte, und welche auf Fr. Hoffmann's Empfehlung und unter seinem Namen (liquor anodynus Hoffmanni oder Hoffmann'sche Tropfen) viel gebraucht wurde. Die Bereitung dieser Arznei blieb nämlich längere Zeit Geheimniß; wenig beachtet wurde die Vorschrift, welche A. F. Wezoldt 1719 in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher für die Darstellung des spiritus vitrioli antepileptici Paracelsi et peculiaris sulphuris vitrioli anodynus gab. Paracelsus' oben angegebene Vorschrift führte dieser so aus: Man solle calcinirten Vitriol mit Weingeist tränken, und dann destilliren, zuerst gehe der Weingeist, dann die Schwefelsäure über; es verbreite sich dabei ein schwefliger Geruch; das Destillat solle man

Aether.  
Bekanntwerden  
seiner Darstellung  
mittels Schwefel-  
säure.

Aether.  
Bekanntwerden  
seiner Darstellung  
mittels Schwefel-  
säure.

mit dem dritten Theile des rückständigen Colcothars nochmals destilliren; hac encheiresi impetratur spiritus volatilil penetrans, odore grato vinum malvaticum vel hispanicum aemulans.

Eine genauere Kenntniß des Aethers wurde aber erst dann wieder erlangt, als man ihn isolirt und nicht mit Weingeist vermengt darstellte, und als charakteristisches Kennzeichen beobachtete, daß er sich nicht mit Wasser mischt. Es lenkte sich die Aufmerksamkeit der Chemiker besonders wieder auf dies Präparat, als in den Philosophical Transactions für 1730 ein Aufsatz von August Sigmund Frobenius (of a Spiritus aethereus) erschien, in welchem die Eigenschaften eines ätherischen Körpers angerühmt wurden, ohne daß über die Bereitung des letzteren etwas mitgetheilt worden wäre. Es wird hier gesagt, der ätherische Körper verfliehe an der Luft, aber unter der Glocke der Luftpumpe erhalte er sich und bilde keine Blasen; auf die Haut gebracht, verursache er Kälte; er brenne auf Wasser; er löse vegetabilische und animalische Stoffe, und ziehe das Gold aus der Goldauflösung an sich; er sei nicht corrosivisch, mische sich nicht mit sauren noch mit alkalischen Flüssigkeiten, und sei die leichteste aller Flüssigkeiten. — Gewiß ist, daß der Verfasser dieses Aufsatzes ein Deutscher war; Einige behaupten, der Name Frobenius sei nur ein angenommener gewesen, aber dies scheint nicht der Fall zu sein, da der fragliche Chemiker unter diesem Namen mit mehreren anderen Gelehrten, namentlich mit St. J. Geoffroy, in Correspondenz stand, und der Familienname Frobenius in Deutschland vor jener Zeit vorkommt (es gab mehrere Gelehrte dieses Namens). In einer Nachschrift zu Frobenius' Aufsatz gab Hancwiz einige Aufklärung über die Bereitung des Aethers; es scheint hiernach, als ob Frobenius seinen Aether in Hancwiz' Laboratorium bereitet habe, und zwar nach Angaben Newton's (dieser war 1727 gestorben), welche Hancwiz zur Disposition standen. Der Letztere sagt nämlich, als Frobenius in seinem Laboratorium mit der Darstellung des Aethers beschäftigt gewesen sei, habe er wissen wollen, was Newton darüber gesagt habe, und es habe sich gefunden, daß dieser Schwefelsäure und Weingeist angewandt habe. Doch weiche der ätherische Weingeist Frobenius' von dem Newton's hinsichtlich der Darstellung ab. Dieser werde aus gleichen Theilen nach dem Maaß und nicht nach dem Gewicht bereitet; die obere Schicht werde von der unteren nicht brennbaren durch einen Trichter getrennt; die letztere werde geworfen, die erstere bei gelinder Wärme aus einer Retorte destillirt, und

zu dem Destillat Alkali gesetzt, wo der Aether oben aufschwimme. Frobenius selbst that Alles, was er konnte, um die Bereitungsmethode des Aethers geheim zu halten, aus dessen Verkauf er und Hanckwitz ein Gewerbe machten; so schickte er 1730 vier Fläschchen davon an St. J. Geofrey, und legte ein kurzes Manuscript bei, worin er die Eigenschaften des neuen Körpers rühmte, und wo er am Schluß über die Bereitung desselben sagte: Paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto valde subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et unitis. — Als Frobenius der Londoner Royal Society seine erste Mittheilung (1730) über den Aether gemacht hatte, war von ihm auch eine Beschreibung seines Darstellungsverfahrens beigelegt worden, die man aber seinem Verlangen gemäß nicht publicirte; es geschah dies nach seinem Tode in den Philosophical Transactions für 1741 durch Cromwell Mortimer. Zu jener Zeit stellte Frobenius den Aether dar, indem er gleiche Theile Vitriolöl und höchstrectificirten Weingeist allmählig in einer gläsernen Retorte mischte, und bei gelinder Wärme (während dreier Tage) überdestillirte. Das Destillat sollte so oft wieder zurückgegossen und aufs Neue destillirt werden, bis die Flüssigkeit in der Vorlage in zwei Schichten getheilt erscheine. So weit, sagte er, sei der Proceß auch Newton bekannt gewesen. Im Jahre 1740 legte er bei der Societät noch zwei Vorschriften zur Bereitung des Aethers nieder. Nach der zuletzt übergebenen sollen gleiche Gewichte Vitriolöl und Alkohol gemischt und so langsam destillirt werden, daß man zwischen je zwei fallenden Tropfen des Destillates 5 oder 6 zähl'en könne. Die Vorlage müsse gewechselt werden, so bald sich der dem Majoran ähnliche Geruch in einen sauren verwandle. Wenn der Aether übergegangen, und die Retorte erkaltet sei, so könne man zu dem Rückstande die Hälfte des ursprünglich angewandten Weingeistes zusetzen, und wieder destilliren, und damit so lange fortfahren, als man noch Aether erhalte, und bis der Rückstand in der Retorte ganz zu Kohle geworden sei. Dem abgeschiedenen Aether solle man flüchtiges Laugensalz zusetzen, bis kein Aufbrausen mehr erfolge, und dann im Wasserbade rectificiren.

Zu der Zeit, wo diese letztere Veröffentlichung Statt hatte, war übrigens die Bereitung des Aethers schon ziemlich allgemein bekannt. Bald nach dem Erscheinen der ersten Aufsätze von Frobenius und Hanckwitz (1730) beschäftigten sich damit in Deutschland Stahl (in seinen Experimentis, observationibus et animadversionibus CCC, 1731), Fr. Hoffmann (in einer

Aether.  
Bekanntwerden  
seiner Darstellung  
mittels Schwefel-  
säure.

Aether.  
Bekanntwerden  
seiner Darstellung  
mittelft Schwefel-  
säure.

Diatribes de acido vitrioli vinoso, 1732) und Pott (in einer Dissertation de acido vitrioli vinoso, 1732). Sie beschrieb die Erscheinungen, welche sich bei der Darstellung dieses Präparates ereignen, genauer; Hoffmann rieth, den Aether zu weiterer Reinigung von anhängender Säure über Alkali zu rectificiren, Pott, das Destillat zu fractioniren, damit nicht der zuerst übergehende Spiritus von dem später sich bildenden Aether aufsteige. In Frankreich beschäftigten sich zunächst damit Duhamel und Grosse (ihre Abhandlung findet sich in den Pariser Memoiren für 1734). Irreführt durch die mysteriösen Angaben Frobenius', versuchten sie zuerst den Aether aus ätherischen Oelen darzustellen; ihrer Angabe nach sollte man es für unmöglich halten, daß man nach den früheren Nachrichten hätte vermuthen können, der Aether werde aus Weingeist und Vitriolöl dargestellt. Und Grosse und St. F. Geoffroy werden als die Chemiker genannt, welche ganz selbstständig auf die Idee gerathen wären, der Aether möge sich wohl aus Alkohol und Vitriolöl bereiten lassen. Grosse wandte, um den Aether aus dem Destillat vollständiger zu gewinnen, einen Zusatz von Wasser an und rectificirte bei gelinder Wärme, was sich hier abschied. Auch Helvétius arbeitete über diesen Gegenstand, und publicirte in den Pariser Memoiren für 1739 eine Abhandlung darüber. Sehr vollständig handelte über die Darstellung des Aethers Baumé in seiner Dissertation sur l'éther (1757). Daß dieser Körper in 10 Theilen Wasser auflöslich ist, wurde 1758 durch den Grafen von Lauraguais bekannt. Daß man den Rückstand von der Aetherbereitung zur Aetherificirung von frischem Weingeist benutzen könne (was schon Frobenius gewußt hatte, und was in Deutschland inzwischen von mehreren Chemikern vorgeschrieben worden war), zeigte besonders Cadet 1774; die Einführung dieser Methode erniedrigte den Preis des Aethers bedeutend (in einer Discussion zwischen Cadet und Baumé, welcher letztere des Ersteren Darstellungsart kritisirte, gab jener an, Baumé verkaufe die Unze Aether zu 12 Livres, er zu 40 Sous). — Ganz reinen Aether, durch die Anwendung von Chlorcalcium, darzustellen, lehrte Lomius 1796.

Benennungen.

Der Aether heißt bei Valerius Cordus und den nächstlebenden Chemikern oleum vitrioli dulce, bei Willis oleum oder sulphur vini, bei Fr. Hoffmann, Pott u. A. acidum vitriolicum vinosum; Hoffmann erklärte sich auch mit der Benennung spiritus vini vitriolatus einverstanden. — Die Benennung Aether findet sich schon ziemlich frühe in chemischen

Schriften; nach der älteren Ansicht über das Weltgebäude ist die Atmosphäre von einer noch feineren Flüssigkeit, als die Luft, von dem Aether, umgeben; daher die Bezeichnung Aether für jede sehr durchdringende leichtflüchtige (nach oben strebende) Substanz, namentlich den starken Weingeist. So wird in *Erdanus' Opusculis artem medicam exercentibus utilissimis* (1559) ein siebenmal rectificirter Weingeist als Aether bezeichnet, und *Libavius* sagt in seiner *Alchymia* (1595), man solle den Weingeist rectificiren, donec aethereis purissimi instar pelluceat. Diese Benennung in der jetzt gebräuchlichen Bedeutung zu brauchen, gab zuerst *Frobenius* (1730) Anlaß, welcher den Aether spiritus aethereus nannte. Schon um 1734 war dafür die kürzere Bezeichnung Aether im Gebrauch, zunächst in Frankreich; oft wurde damals auch die fragliche Substanz als liquor oder aether *Frobenii* bezeichnet. — Die Bezeichnung *Naphtha* (welche eigentlich auf Steinöl geht) wurde um dieselbe Zeit auch dem Aether, seiner Leichtentzündlichkeit wegen, beigelegt. Als man noch andere Aetherarten kennen lernte, wurde der mittelst Schwefelsäure dargestellte als *Vitriol-* oder *Schwefeläther* oder *Vitriol-* oder *Schwefelnaphtha* bezeichnet.

Aether.  
Benennungen.

Die Einwirkung der Phosphorsäure auf den Weingeist untersuchte schon *Scheele*; in seiner in den Schriften der *Stockholmer Akademie* für 1782 erschienenen Abhandlung über den Aether sagt er, daß die Phosphorsäure mit Weingeist keinen Aether bilde. *Lavoisier* bemerkte in seiner zweiten Abhandlung über die Verbindungen der Phosphorsäure (welche in den 1784 publicirten Schriften der *Pariser Akademie* für 1781 enthalten ist), bei der Destillation der Phosphorsäure mit Alkohol habe er zuweilen einen Aethergeruch wahrgenommen, ohne daß er indeß jemals auf diese Art einen einzigen Tropfen Aether für sich habe darstellen können. Ebenso behauptete *Cornette*, in den (1785 publicirten) Schriften derselben Akademie für 1782, durch öfteres Abziehen des Alkohols über Phosphorsäure erhalte man einen dem Aether näher kommenden Geist. *Westrumb* versuchte 1783, Phosphorsäure und Braunstein auf Weingeist einwirken zu lassen, und gab an, eine geistige Flüssigkeit von verändertem Geruche, aber keinen Aether erhalten zu haben. Man glaubte damals allgemein, wenn es gelinge, mit Phosphorsäure einen Aether darzustellen, so müsse dieser Phosphorsäure in sich enthalten, wie man ja damals in jedem Aether einen Gehalt an der Säure, mittelst deren er bereitet worden, annahm; in der That hatte *Guyton de*

Darstellung des  
Aethers mittelst  
anderer Sub-  
stanzen.

Darstellung des  
Aethers mittelst  
anderer Subs-  
tanzen, als  
Schwefelsäure.

Morveau in seinen *Elemens de chimie* (1778) behauptet, bei der Destillation von Phosphorsäure mit Weingeist werde ein Theil der ersteren mitverflüchtigt. Der Apotheker Boudet zu Paris gab 1800 an, das bei der Erhitzung von Phosphorsäure und Weingeist später übergehende Destillat liefert bei der Rectification eine Flüssigkeit, welche sich nicht vollständig mit Wasser mische und ein wahrer Aether sei. Ueberzeugender bewies Boullay 1807, daß sich ein Aether bildet, wenn man Weingeist allmählig zu erhitzter Phosphorsäure treten läßt; er glaubte, unter allen Aetherarten komme der so dargestellte dem Schwefeläther am nächsten, und Fourcroy und Berzelius, welche von dem Pariser Institute zur Berichterstattung über diesen Gegenstand aufgefordert worden waren, erkannten Boullay's Phosphoräther und den Schwefeläther als identisch. 1811 entdeckte Boullay die Darstellung des Aethers mittelst Arsensäure, die mittelst Fluorborongas Desfosse 1821, nachdem schon Gay-Lussac und Thénard in ihren *Recherches physico-chimiques* (1811) die Möglichkeit dieser Bildung bei der Erkenntniß, daß das Fluorborongas in Berührung mit organischen Materien Wasserstoff und Sauerstoff aus diesen zu Wasser zusammentreten lassen vorausgesagt hatten. Die Umwandlung des Alkohols in Aether durch Chlorzink entdeckte Masson 1838.

Ehe wir über die früheren Ansichten hinsichtlich der Entstehung und der Constitution des Aethers berichten können, müssen wir noch die Bekanntwerdung einiger anderen Aetherarten betrachten. Früher betrachtete man alle Aether, aus welcher Säure mit Alkohol sie auch dargestellt sein mochten, als analoge Körper; wir müssen deshalb die Ansichten über den eigentlichen Aether und über die zusammengesetzten Aetherarten in dem Folgenden in Einem Zusammenhange besprechen.

Salpeteräther.

Als den ersten Entdecker des Salpeteräthers findet man häufig Raymond Lull genannt, und zum Beweise wird sich auf eine Stelle in seinem *Experimentis* bezogen, wo er die Vorschrift giebt, gleiche Gewichttheile calcinirten Vitriol, Salpeter und entwässerten Alaun mit halb so viel calcinirtem Weinstein und Zinnober zu mischen, und mit Weinstein zu destilliren; bei dem Destilliren soll erst schwache, dann allmählig immer stärker Hitze gegeben werden; das Destillat soll noch einmal über dieselben festen Substanzen abgezogen, und dies Verfahren einigemal wiederholt werden.

Habebis aquam minerales physicam, meint Lull, sive menstruum foetens cum sua forma; haec aqua potestatem habet calcinandi, ac eodem tempore solvendi omnia metalla, cum conservatione formae vegetativae.

Ben etwas, was Salpeteräther sein könnte, ist hier keine Rede. Daß Salpetersäure sich mit Weingeist heftig erhitzt, wußte zwar Lull, aber den Salpeteräther, der sich dabei bildet, ließ er weggehen; er sagt in seinem Testamento novissimo, nachdem er die Bereitung der Salpetersäure gelehrt hat: *Divide illam (aquam fortem) in duas partes, unam partem serva pro calcinatione corporum perfectorum, aliam autem partem pondera, et si fuerit lib. j. pone lib. j., vel dimidiam quod sufficiet, aquae vitae summe rectificatae et acutae cum sale tartari vel vini, quod melius est. Et teneas vas in manibus, et non ponas in terra, vel alio loco, donec cessaverit furor. Et est commixtio vegetabilis cum minerali; sigilla cum cera et permitte per diem; postea in B (balneum?) pones per duos dies, et destilla deinde in cinere. Et habebis aquam limpida et clarificatam, et ponderosam.*

Mehr als nur die heftige Einwirkung der Salpetersäure auf Weingeist kannte vielleicht Basilus Valentinus, welcher in dem Triumphwagen des Antimonii sagt: »So man spiritum vini in Scheidewasser geußt, so geschicht eine große Entzündung, und will keine Natur die andere leichtlich zum Vertrag annehmen, wer sie aber in der Distillation uniren, conjugiren und vereinigen kann, nach rechtem philosophischen Gebrauch, der kann in vielen Dingen noch wohl etwas wirkliches mit ihnen ausrichten«. Bei den Iatrochemikern kam ein Mittel, welches eine durch Weingeist veränderte Salpetersäure sein sollte, in häufigen Gebrauch, als spiritus nitri dulcis oder dulcificatus. Aber bei der Darstellung desselben ließ man immer den Salpeteräther weggehen, und suchte den versüßten Salpetergeist aus dem, was nach der Einwirkung beider Flüssigkeiten bleibt, durch Destillation zu gewinnen, oder betrachtete dieses nach der Mischung von Salpetersäure und Weingeist und nach der heftigen Einwirkung Zurückbleibende geradezu als versüßten Salpetergeist (das letztere that namentlich M. Lémery in seinem Cours de chymie). — Hugenß und Papin zeigten in den Philosophical Transactions für 1675, daß bei der Mischung von Salpetersäure und Weingeist unter der Glocke der Luftpumpe eine elastische Flüssigkeit sich bildet, und Boyle in seiner Schrift: *The aërial Noctiluca* (1680), daß die hierbei sich entwickelnde Luftart entzündlich ist. Auf die Bildung einer bei der Mischung von Salpetersäure

Salpeteräther.

und Weingeist aufschwimmenden Flüssigkeit machte zuerst Kunkel in seiner Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) aufmerksam. Diese Entdeckung wurde damals nicht beachtet; die Erscheinung selbst zu beobachten, bot sich auch immer weniger Gelegenheit, da man zu jener Zeit anfang, den salpeterätherhaltigen Weingeist durch Destillation von wenig Salpetersäure mit vielem Weingeist darzustellen. Fr. Hoffmann schreibt in seiner Sammlung *Observationum physico-chymicarum selectiorum* 1722 vor, auf 1 Theil Säure wenigstens 5 bis 8 Theile Weingeist zu nehmen, während man früher meist gleiche Gewichtstheile beider Substanzen auf einander einwirken ließ. Zunächst machte auf den eigentlichen Salpeteräther Navier, Arzt zu Chalons sur Marne, wieder aufmerksam; er hatte zufällig bei dem Mischen von Salpetersäure und Weingeist einen ätherischen Geruch wahrgenommen, und als er gleiche Volume beider Flüssigkeiten mischte, und das Gefäß sogleich verschloß, schwamm nach 10 Tagen ein ätherisches Del oben auf. Diese Wahrnehmung theilte er 1742 durch Duhamel der Pariser Akademie mit; die entstehende Flüssigkeit wurde als eine dem Frobenius'schen Aether sehr nahe kommende bezeichnet. Derselbe Beobachtung veröffentlichte 1746 G. H. Sebastiani in seiner *Dissertatio de nitro, ejus relationibus et modo cum ejus acido oleum naphthae parandi*, und zwar, wie namentlich von R. A. Vogel in dessen *Institutionibus Chymiae* (1755) versichert wird, ohne von Navier's Versuche etwas zu wissen. — Der Methode, in einem hohen Gefäße Salpetersäure, Wasser und Weingeist über einander zu schichten, wo sich bei der allmählichen Mischung Salpeteräther bildet, bediente sich Black 1769; nach ihm Dr. Fischer, durch welchen diese Darstellungsweise in Deutschland hauptsächlich bekannt wurde, nannte man sie auch oft die Fischer'sche. Der Navier'schen Darstellungsweise näherte sich wieder Tieleben in Schwein, welcher 1782 als die beste Bereitungsart angab, starke Salpetersäure und Weingeist in der Kälte in einem sogleich zu verschließenden Gefäße zu mischen, und den sich bildenden Aether zu scheiden. Dieser Vorschlag gab zur Veröffentlichung einer Menge von Aufsätzen und zu einer lange dauernden Discussion hinsichtlich der Zweckmäßigkeit desselben Anlaß. — Daß sich der Salpeteräther auch durch vorsichtige Destillation von Salpetersäure und Weingeist darstellen lasse, zeigte zuerst G. M. G. Henkel in seiner *Dissertatio de naphtha nitri etiam per ignem elaboranda* (1761). Die vielen einzelnen Vorschriften zur Bereitung dieses Präparates können hier nicht alle aufgezählt werden.

Angaben, welche mit der Bereitung des Chloräthyls in Verbindung Salzäther. stehen, finden sich schon bei Basilius Valentinus. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« schreibt er: »Dieses sag ich euch, da der Geist des gemeinen Salzes mit dem spiritu des Weines vereinigt, und zum drittenmahl mit ihm übergezogen wird, so wird er süsse und verlieret seine Schärfe«. In dem vierten Buche seines letzten Testaments, wo er die »Handgriffe« abhandelt, sagt er: »Nimm einen guten spiritum salis, der wohl dephlegmirt und keine Wässerigkeit mehr in sich hat. Dessen Recip. ein Theil, geuß darzu einen halben Theil des besten und aufs höchst gebrachten spiritus vini, der auch keine phlegma noch vegetabilischen Mercurium mehr in sich habe, sondern ein lauter sulphur vini seye, lutir einen Helm auf und zeuchs ziemlich stark mit einander über, daß nichts in fundo bleibe; was übergestiegen ist, nimm und geuß abermahl halb so viel, als es zusammen wiegt, spiritum vini darzu, und zeuchs über, etwas stärker als das erste mahl, wiegs aber und thue es zum dritten mahl, aber allemahl stärker übergezogen, thue es alsdann in einen Kolben wohl verlutirt und putrificiers zusammen einen halben Monat oder so lang bis es alles ganz süß worden, in einem ganz linden balneo, so ist der spiritus salis et vini bereitet und hat seinen schroffen Geschmack verloren, und ist geschickt zu extrahiren.« Auf die Bildung von versüßter Salzsäure bezieht sich auch vielleicht die oben (Seite 299) angeführte Stelle: »So das Gold« u. s. w. Basilius behandelte auch das Antimonchlorid mit Weingeist, giebt aber nichts an über die Veränderung, welche dieser letztere dabei erleidet; in seinem »Triumphwagen des Antimonii« lehrt er Del aus Antimon (Antimonchlorid) mittelst Sublimat und Spießglanz zu bereiten (vergl. Seite 108 f.), und sagt dann nur: »Rectificir solch Dehl mit dem Geiste des Weins, so ist es fertig und wird blutroth, erstlich aber ist es weiß und gezeht wie Eis oder geronnene Butter«.

Die Versüßung der Salzsäure (Darstellung einer Lösung von Chloräthyl in Weingeist) ist den späteren Chemikern im Allgemeinen wohlbekannt. — Glauber sagt in seinen Furnis novis philosophicis (1648) von der starken Salzsäure, welche er durch Erhitzen des Chlorzinks erhielt (vergl. Theil III, Seite 347): »Wenn man zu einem solchen starken spiritu salis einen dephlegmirten spiritum vini geußt, und eine Zeitlang digerirt, so macht er bei dem spiritu vini eine Scheidung, tödtet sein sal volatile, daß ein liebliches klares oleum vini oben aufschwimmt, welches das geringste

Salzäther.

cordiale nicht ist“. Pott (*Dissertatio de acido salis vinoso*; 1739) wandte, um versüßten Salzgeist zu erhalten, Antimon- oder Arsenchlorid an. Vielen Chemikern mißglückte indeß die Darstellung des Aethylchlorids im isolirten Zustande, so daß Macquer in seinen *Elemens de Chymie pratique* (1751) bezweifelte, daß jemals eine wahre Salznaphtha dargestellt worden sei. G. F. Rouelle entdeckte 1759, daß bei der Destillation von Zinnchlorid mit Weingeist Wasser aus dem Destillat einen leichten Aether abscheidet; diese Darstellungsmethode wurde durch den Marquis von Courtenveaux bekannt gemacht, der auch zu jener Zeit oft als der Entdecker derselben genannt wurde. Später wurde von noch mehreren Chlormetallen bekannt, daß sie bei der Destillation mit Weingeist Salzäther bilden, aber noch 1763 bezweifelte Wallerius (in seiner *Dissertatio de dulcificatione acidorum*) die Darstellung wahrer Salznaphtha, ebenso mehrere andere Chemiker (Westrumb bis 1797). — Wie schon der Erfurter Professor Ludolf in seiner »in der Medicin siegenden Chymie« (1749) mit gar keinem, und Baumé in seiner *Dissertation sur Péther* mit sehr geringem Erfolg versucht hatten, ließ Woulfe (*Philosophical Transactions* für 1767) gasförmige Salzsäure auf Weingeist einwirken, und schied aus der überdestillirenden und mit Kalk rectificirten Flüssigkeit Salzäther. Nach dieser Methode das in Rede stehende Präparat sicher zu bereiten, lehrte besonders der Apotheker Basse in Hameln, nach welchem es auch öfter als Basse'scher Salzäther benannt wurde. — Daß sich aus dem Destillat von einer Mischung aus Schwefelsäure und Weingeist mit Kochsalz auf Zusatz von Kalk ein Aether absondere, hatte schon Ludolf am angeführten Orte angezeigt.

Schwerer Salzäther.

Das Chloräthyl unterschied man als leichten Salzäther von dem schweren Salzäther oder dem schweren Salzöl, auf dessen Bildung bei der Destillation von Kochsalz, Braunstein, Vitriolöl und Weingeist 1782 Westrumb (in *Crell's Neuesten Entdeckungen in der Chemie*) und Scheele (in den *Abhandlungen der Stockholmer Akademie*) aufmerksam machten.

Essigäther.

Den Essigäther entdeckte der Graf von Lauraguais; die Bereitung dieses Präparates wurde 1759 in den *Schriften der Pariser Akademie* veröffentlicht. Starke (durch Erhitzen von essigsaurem Kupfer erhaltene) Säure bilde bei der Destillation mit Weingeist diesen Aether. Diese Angabe wurde von Einigen bestätigt, von Anderen bestritten; Scheele leugnete 1782 in den *Schriften der Stockholmer Akademie*, daß Essigsäure für sich mit

Weingeist diesen Aether bilden könne, aber er gab an, derselbe entstehe leicht, wenn man dem Weingeist und der Essigsäure bei der Destillation eine mineralische Säure zusetze, oder ein essigsaures Salz mit einer Mischung von Weingeist und einer Mineralsäure destillire. Daß die Essigsäure schon für sich den Weingeist ätherificiren könne, namentlich bei öfterer Cohobation, zeigte B. Pelletier 1786.

Essigäther.

Als der Entdecker des Ameisensäureäthers wird gewöhnlich Arvidson genannt, dessen *Dissertatio de acido-formicarum* 1777 erschien. Er sagt darin, daß bei der Destillation von Ameisensäure mit Weingeist zuerst Weingeist, dann ein in Streifen erscheinender Ameisenäther übergegangen sei; aber er scheint diesen Aether nicht isolirt erhalten zu haben, da er selbst bemerkt, die fragliche Flüssigkeit verdiene vielleicht die Bezeichnung Aether nicht, und da er kein charakteristisches Kennzeichen des Ameisenäthers (daß er z. B. auf dem Wasser schwimme) anführt. Bestimmt erhielt aber diesen Aether W. H. S. Bucholz (1782), welcher ihn aus dem Destillat von concentrirter Ameisensäure mit Weingeist durch Wasser abschied.

Ameisenäther.

Savary gab in seiner *Dissertatio de sale acetosellae* (1773) an, die aus Sauerklee Salz durch Destillation erhaltene saure Flüssigkeit liefere mit Weingeist destillirt eine ätherische Feuchtigkeit, die auf dem Wasser schwimme. Es wurde hiernach die Existenz eines Sauerklee Salzäthers angenommen; was indeß Savary erhalten haben mochte, war offenbar kein Orfaläther. Bergman, dessen *Dissertatio de acido sacchari* 1776 erschien, berichtet darin, bei der Destillation von (aus Zucker mit Salpetersäure bereiteter) Klee Säure und Weingeist erhalte man ein Destillat, aus welchem sich durch Kalkwasser ein Aether abscheiden lasse.

Orfaläther.

Scheele sagte in seiner Abhandlung über den Aether, welche in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1782 enthalten ist, die Benzoesäure bilde bei der Destillation mit Salzsäure und Weingeist einen Benzoesäther, aber mit Weinsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure gelinge es nicht, selbst nicht bei Zusatz einer Mineralsäure, Aether darzustellen. Weinsäureäther hervorzubringen, bemühte sich auch Hermbstädt in demselben Jahre vergebens. Zunächst arbeitete über die mit vegetabilischen Säuren darzustellenden Aetherarten wieder Thénard, welcher 1807 die Existenz des Weinsäure-, Citronensäure- und Aepfelsäureäthers ankündigte, und die Art sie zu bereiten angab.

Andere Aetherarten.

Das sind die wichtigsten der früheren Arbeiten, durch welche die Existenz verschiedener Aetherarten nachgewiesen wurde. Ueber die erste Darstellung der vielen anderen Aetherarten, mit welchen später die Chemie bereichert worden ist, ein Register zu geben, scheint mir weniger nöthig. Wenden wir uns jetzt zu der Betrachtung der theoretischen Ansichten, welche man früher über die Constitution des eigentlichen Aethers und der zusammengesetzten Aetherarten hatte.

Ansichten über die Entstehung und die Constitution der Aetherarten. — Frühere Ansichten über die Constitution des Aethers.

Die älteren Angaben über den Aether lassen kaum eine bestimmte Deutung in der Beziehung zu, ob man diese Substanz als nur aus dem Weingeist entstehend oder als einen Körper betrachtet habe, in welchen etwas aus der zu seiner Darstellung angewandten Schwefelsäure mit übergehe. Das Letztere dürfte sich aus den Bezeichnungen schließen lassen, die man dem Aether früher beilegte (*oleum vitrioli dulce* bei Valerius Cordus um 1540, *spiritus vitrioli antepilepticus* bei Paracelsus zu derselben Zeit), und aus Libav's Angabe (1595), das Vitriolöl, und nicht der Weingeist, werde bei der Aetherbereitung in ein süßes Del verwandelt (vergl. Seite 301). Willis (1675) im Gegentheil scheint der Ansicht gewesen zu sein, der Aether sei der eigentliche brennbare (ölige oder schwefelige) Bestandtheil des Weingeistes (vergl. Seite 301). Frobenius' mathematische Behauptung (1730), der Aether bestehe aus dem reinsten Feuer und dem subtilsten Wasser, fand weiter keine Anhänger. Dagegen gewann bald nach dieser Zeit die Ansicht vielfache Zustimmung, der gewöhnliche Aether sei eine Verbindung des Weingeistes oder eines Bestandtheils desselben mit Schwefelsäure, ähnlich wie die Verbindungen, welche man schon früher; wenn auch nicht im reinen Zustande, als verflüchtete Salzsäure oder Salpetersäure darstellen gelernt hatte.

Frühere Ansichten über die Constitution der zusammengesetzten Aetherarten.

Schon Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert hatte die verflüchtete Salpeter- und Salzsäure als Verbindungen dieser Säuren mit Weingeist bezeichnet (vergl. Seite 307 und 309). Im 17. Jahrhundert bestand für diese Präparate die alte Ansicht noch unverändert; N. Lemery sagt in seinem *Cours de chymie* (1675) von der Verflüchtung der Salzsäure: *Quand on dulcifie cet esprit (du sel), on le mêle avec de l'esprit de vin qui étant un soufre, embarasse les pointes de l'acide et retient une partie de leur mouvement*; und von der Verflüchtung der Sa-

peterssäure: Quand on mêle cet esprit acide avec l'esprit de vin, qui est un soufre fort exalté et fort susceptible du mouvement, le volatilité de l'esprit de nitre se lie à ce soufre et il s'en fait un mélange très capable de s'enflâmer. Ebenso meint Fr. Hoffmann in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) über die Verflüßung der Salpetersäure: Rationem processus hanc habet: quia nil nisi oleum tenuissimum, intime solutum cum phlegmate, est spiritus vini rectificatissimus, ideo concreditur et se intime miscet cum spiritu (nitri) hoc corrosivo, et ambo, facta conjunctione, migrant in tertium quoddam mixtum, quod resolutum in spiritu inflammabili transcendit alembicum et spiritum dulcificatum constituit.

Frühere Ansichten über die Constitution der zusammengesetzten Aetherarten.

Diese Ansicht über die Verflüßung der Salpeter- und Salzsäure wurde lange beibehalten, und auf andere neu entdeckte zusammengesetzte Aetherarten angewandt; mit ihr in Uebereinstimmung stellte Guyton de Morveau 1782 in seinem ersten Versuch einer Verbesserung der chemischen Nomenclatur (vergl. Theil II, Seite 416) den Alkohol zu den Basen, weil er mit Säuren die Aetherarten bilde. Diese Ansicht wurde nach 1730 auch auf die Bereitung des Aethers übertragen; es galt dieser als eine verflüßte Schwefelsäure, als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Weingeist oder dem eigentlichen brennbaren Bestandtheil desselben; aber verschieden waren die Betrachtungsweisen in der Beziehung, ob einer dieser Körper, und welcher, in der Mischung des Aethers vorwalte. In Fr. Hoffmann's *Dissertatio de acido vitrioli vinoso* (1732) finden sich diese verschiedenen Betrachtungsweisen gemischt ausgesprochen. Aus dem Titel ersieht man schon, daß von einer vermeintlichen Verbindung der Vitriolsäure mit Weingeist die Rede ist, aber Hoffmann giebt sogleich an, jedenfalls liefere der Weingeist den in dieser Verbindung bei weitem vorherrschenden Bestandtheil; er sagt, der Aether könne auch als spiritus vini vitriolatus bezeichnet werden, si a potiori quoad pondus denominatio sumenda est. Weiter meint er über den Aether: Ex mixtione ejus constat, quod conflatur ex subtilissima combinatione acidi vitriolici, cum oleaginosa spiritus vini substantia. Quod enim acidum vitrioli, licet sub forma subtilisata, hoc compositum intret, demonstrat odor fragrans et sulphureus, mira paucitas restantis acidi vitriolici, ejusque longe volatilitas, quam ante, constitutio; spiritum vinosum indicat inflammabi-

Fr. Hoffmann's Theorie der Aetherbildung.

Fr. Hoffmann's  
Theorie der Aether-  
bildung.

litas; inde prior spiritus, more communis spiritus vini, obscurius flammatur, posterior ob generati magis sulphurei commercium lucidius. — — Facta cum eo (dem Aether) experimenta certiores nos reddunt, quod potissimum vitrioli acidum adeo sit larvatum, ut cum salibus alcalibus fixis et volatilibus absque effervescencia jungatur, nisi sub prima concussione parum, idque non nisi accedente diutina mora iis affricet, propter immutationem et involutionem a particulis pinguibus. Im Verlaufe seiner Untersuchung vertheidigt er die Ansicht, gewiß entstehe der Aether zum größten Theile aus dem Weingeist, wenn er auch etwas Schwefelsäure als wesentlichen Bestandtheil enthalten sollte. Hoffmann giebt hier schon, in Uebereinstimmung mit den Ansichten, die auch Stahl hatte, eine Theorie der Aetherbildung, welche später wieder vorgebracht und längere Zeit angenommen wurde; Weingeist bestehe aus einem öllartigen Körper und Wasser (vergl. Seite 283), die Schwefelsäure ziehe das Wasser an sich, und der öllartige Körper erscheine als Aether im isolirten Zustande. Quod si mentem nostram audire cupias, equidem cum illustr. Stahlio oleum hoc (der Aether) spiritui vini potissimum originem suam debet, dum oleum vitrioli concentratum ex spiritu vinoso aquam attrahit, unde resolutum antea in isto oleum rursus ex parte coagulatur et coit in formam olei: sed firmiter quoque persuasus sum, quod ab omni partium vitriolicarum immixtione non sit penitus immune. In einer Anmerkung dazu bemerkt er noch: Quod oleum hoc (der Aether) ex potiori sui parte potius oleum vini nuncupandum sit, ex eo, ni fallor, liquet, quia spiritus vinosus ex oleo resolutum constat, quod sub hac mixtione denuo concentratur, et in oleo vitrioli nihil inflammabilis unquam demonstrari possit, unde cum oleum hoc totum inflammabile sit, necessario id ex spiritu vinoso ortum suum duxit, quamvis acidi vitriolici non modo superficiali adhaesionem, sed et subtilisati ejusdem subtiliorem connexionem ex viribus specificis utique lubens agnoscam.

Ich habe Hoffmann's Ansichten hier weitläufiger mitgetheilt, weil sich in ihnen zwei Theorien über den Aether entwickelt und verschmolzen finden, welche nach einander bei den Chemikern angenommen waren; die eine ist, daß der Aether versüßte Vitriolsäure sei oder daß Schwefelsäure als wesentlicher Bestandtheil in seine Mischung eingehe; die andere, daß der Aether größtentheils aus dem Weingeist seinen Ursprung nehme, in der A,

daß der aus einem örlartigen Körper, dem Aether, und Wasser bestehende Weingeist bei der Aetherbereitung in seine Bestandtheile zerlegt werde. Mit der ersten ist die Erklärung im Einklang, welche H e l l o t in den Pariser Memoiren für 1739 über die Bildung des Aethers gab: *La portion la plus volatile de l'huile de vitriol se joint au principe inflammable de l'esprit de vin, et de cette union, il en résulte la liqueur éthérée; ou, si l'on veut, ce même principe inflammable volatilise une portion de l'acide vitriolique, et passe tout entier dans le récipient avec cet acide qu'il s'est approprié.* Die meisten Chemiker von 1730 bis 1800 waren derselben Ansicht; nur wenige behaupteten richtiger, die Schwefelsäure gehe nicht in den Aether über, und dieser unterscheide sich von dem Alkohol nur durch geringeren Wassergehalt.

Hellot's Theorie  
der Aetherbildung.

Macquer sprach sich zuerst, in mehreren Schriften um 1750 bis 1780, für diese letztere Ansicht aus; ich will seine Erklärung der Aetherbildung hier geben, wie er sie in der Auflage seines *Dictionnaire de chimie* von 1778 darlegte. Weingeist unterscheide sich dadurch von den eigentlichen Oelen, daß eine größere Menge Wasser in seiner Grundmischung enthalten sei. Um je mehr man ihm von diesem Wasser entziehe, um so mehr gehen seine Eigenschaften in die eines Oeles über. Unter dem Einfluß der Wärme entziehe die Schwefelsäure dem Weingeist Wasser; es gehe bei der Destillation anfangs nur ein wasserfreier Weingeist, später aber Zerlegungsproducte des Weingeistes über. Werde dem Weingeist ein Theil von dem zu seiner Grundmischung gehörigen Wasser entzogen, so entstehe Aether, welcher ein Mittelding zwischen Weingeist und Oel sei (als ein wahres Oel ihn zu betrachten, wie mehrere Chemiker es gethan hatten, hindere seine Auflöslichkeit in Wasser); entziehe die Schwefelsäure noch mehr von dem zur Grundmischung des Weingeistes gehörigen Wasser, so entstehe ein wahres Oel, das Weindöl. Der Aether sei nichts Anderes als Weingeist, welcher durch Schwefelsäure eines Theils des Wassers seiner Mischung beraubt und dadurch der ölichten Natur näher gebracht worden sei. In jener Zeit (1778) räumte Macquer indeß ein, es sei nicht ganz unmöglich, daß ein Theil der Vitriolsäure in die Zusammensetzung des Aethers übergehe, doch sei dies nicht erwiesen (früher erklärte er auch die Bildung des Aethers auf die obige Art, ohne die Möglichkeit des Eingehens der Schwefelsäure in die Zusammensetzung dieses Körpers zu berücksichtigen). In Beziehung auf die zusammengesetzten Aetherarten scheint Macquer, gleich-

Macquer's Theorie  
der Aetherbildung.

Macquer's Theorie  
der Aetherbildung.

falls zuerst, Aether, und nicht Weingeist, als mit der Säure verbunden betrachtet zu haben; wo er von dem Salpeteräther handelt, sagt er, es sei wahrscheinlich, daß die Säuren bei der Erzeugung eines Aethers zu gleicher Zeit auf den wässerigen und auf den entzündlichen Bestandtheil des Weingeistes wirken, indem sie den ersteren wegnehmen und mit dem zweiten sich zum Theil verbinden (bei der Bildung der zusammengesetzten Aether), oder indem sie den Gehalt an dem zweiten größer machen (durch Wasserabscheidung), und so etwas Delartigeres hervorbringen. — Bergman, in den Anmerkungen zu den von ihm (1775) herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's, glaubte, die Bildung des Aethers beruhe auf der Abscheidung von Wasser aus dem Weingeist, aber außerdem auch noch auf der Aufnahme von Phlogiston.

Wiegleb's An-  
sichten.

Die Aufstellung dieser Ansichten über die Bildung des eigentlichen Aethers blieb damals ohne Einfluß, weil die Ueberzeugung zu allgemein herrschte, alle Aetherarten entstehen auf gleiche Weise, alle enthalten die bei ihrer Bereitung angewandte Säure als wesentlichen Bestandtheil. Die deutschen Uebersetzer der ersten (1766) und der zweiten (1778 erschienenen) Auflage von Macquer's Dictionnaire, Pörner und Leonhardi erklärten sich übereinstimmend dagegen, daß in dem Schwefeläther kein Schwefelsäure enthalten sei. Wiegleb glaubte (in seinem »Handbuch der Chemie«; 1781), Weingeist sei eine Verbindung eines eigenthümlichen ätherischen Oeles mit Wasser, und Aetherbildung beruhe allgemein auf der Vereinigung des ersteren Bestandtheils mit der angewandten Säure; später (in seinem »deutschen Apothekerbuch«; 1793) erklärte er die Aetherbildung allgemein dahin, der Weingeist werde dabei zerlegt, Wasser ausgeschieden, und der andere brennbarere und ölartige Bestandtheil verbinde sich mit einem Theil der angewandten Säure zu einem ätherischen Oele. — Unsicher darüber, ob der gewöhnliche Aether Schwefelsäure als wesentlichen Bestandtheil enthalte, war Scheele;

Scheele's Ansichten.

an einer Stelle seiner in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782 erschienenen Abhandlung über den Aether sagt er, er habe diesen Körper mit einer geistigen Lösung von Aetkali gemischt und rectificirt, das Destillat mit Salpetersäure behandelt und mit Barytsolution versetzt, und es habe sich Schwerspath gebildet, was zu beweisen scheine, daß die Schwefelsäure in die Zusammensetzung des Aethers eingehe; an einer anderen, bei gut rectificirtem Aether sei die Beimischung von Säure so unbedeutend, daß man nicht mit Sicherheit behaupten könne

Es gebe keinen Aether, der keine Mineralsäure als Bestandtheil enthalte. Aetherbildung.  
 Den Aether selbst bezeichnete er auch, mit der letzteren Aeußerung in Ein-  
 hang, als das feine Del des Weingeistes. — Hermbstädt meinte in Hermbstädt's An-  
sichten.  
 seiner »Experimentalchemie« (1791), jeder Aether entstehe, indem eine Säure  
 und Weingeist sich zerlegen; der Sauerstoff der Säure bilde mit einem  
 Theile des Weingeistes Kohlensäure und eine organische Säure, das Radical  
 der Säure mit einem anderen Theile des Weingeistes Aether. Gewöhnli-  
 cher Aether müßte hiernach aus Weingeist und Schwefel bestehen; wirklich  
 hatte Hermbstädt auch in seinen »Physikalisch-chemischen Versuchen und  
 Beobachtungen« (1786) behauptet, aus reinem Aether könne man durch  
 Salpetersäure Schwefelsäure darstellen. Göttling glaubte 1797, die Schwe-  
 felsäure desoxydire sich bei der Behandlung mit Weingeist, und bilde eine  
 organische Säure, Wasser und schweflige Säure, welche letztere mit den  
 Elementen des Weingeistes sich zu Aether vereinige.

Eine große Anzahl Aethertheorien, die sämmtlich in dieser Art gehalten  
 waren, wurde damals aufgestellt; auf sie alle hier vollständiger einzuge-  
 hen, wäre nutzlos; nur einiger will ich noch erwähnen, welche zwar leug-  
 neten, daß etwas von der Schwefelsäure in die Zusammensetzung des ge-  
 wöhnlichen Aethers übergehe, die aber sonst ebenso irrig waren wie die eben-  
 besprochenen. B. Pelletier betrachtete 1785 den Aether als oxydirten B. Pelletier's An-  
sichten.  
 Alkohol; die Schwefelsäure trete Sauerstoff an den Weingeist ab, und werde  
 zu schwefliger Säure und Schwefel; der Alkohol werde durch die Sauerstoff-  
 aufnahme ölartiger und zuletzt selbst harzartig. (So glaubte auch Bru-  
 gnatelli [1798], die Aetherbildung beruhe auf Oxydation des Alkohols;  
 er meinte nämlich, jeder Aether bestehe aus oxydirtem Alkohol und aus  
 Säure, und zwar enthalte der gewöhnliche schweflige, der Salpeteräther  
 salpetrige, der Salzäther Salzsäure.) Fourcroy hingegen meinte in sei-  
 nem: *Elémens d'histoire naturelle et de chimie* (1794), wahrscheinlich  
 bilde der Sauerstoff der Schwefelsäure mit einem Theile des Wasserstoffs  
 des Weingeistes Wasser, und der Aether unterscheide sich vom Alkohol darin,  
 daß der erstere weniger Wasserstoff enthalte.

Bald darauf ging Fourcroy von dieser Ansicht ab (welche indefs Fourcroy's u. Bau-  
quelin's Theorie  
der Aetherbildung.  
 noch später von Dabit, 1800, vertheidigt wurde); in Gemeinschaft mit  
 Bauquelin führte er eine Reihe von Versuchen über die Aetherbildung  
 an, und beide nahmen eine Theorie dieser Erscheinung an, deren Grund-  
 sätze wir in Fr. Hoffmann's und reiner in Macquer's Erklärungen

Fourcroy's u. Bau-  
quelin's Theorie  
der Aetherbildung.

vorbereitet sahen: daß nämlich die Aetherzeugung wesentlich darauf beruht, daß die Schwefelsäure aus der Mischung des Alkohols Wasser an sich zieht. Fourcroy und Bauquelin fanden 1797, daß die Schwefelsäure bei der Aetherbildung nicht verändert werde, und daß mit der Entstehung des Aethers die von Wasser gleichzeitig auftrete. Sie betrachteten den Aether und das Wasser nicht, wie dieses früher geschehen war, als die näheren Bestandtheile des Alkohols, sondern sie glaubten, beide werden erst dadurch gebildet, daß durch die prädisponirende Affinität der Schwefelsäure zu dem Wasser sich Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Alkohol zu Wasser vereinigen, und daß der Rest der Bestandtheile des Alkohols, unter Abschcheidung von etwas Kohle, den Aether bilde. Daß dem Alkohol Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniß, wie diese Elemente im Wasser enthalten sind, entzogen werden, betrachteten sie als den eigentlichen Vorgang bei der Aetherbildung; als wesentlich sahen sie aber auch die Ausscheidung von etwas Kohle an. Diese Zersetzung des Alkohols findet nach Fourcroy und Bauquelin innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen Statt; die andern Körper, welche bei der Aetherbereitung sich zeigen können, werden nach ihnen erst bei stärkerer Hitze gebildet. Fourcroy glaubte übrigens zu jener Zeit, alle ätherischen Flüssigkeiten, welche man mittelst der verschiedenen Säuren aus Alkohol darstelle, seien im Wesentlichen identisch.

Fourcroy und Bauquelin's Theorie der Bildung des Schwefeläthers wurde zwar zur Zeit ihrer Aufstellung von vielen Chemikern bestritten, welche sich von der Ansicht nicht lossagen konnten, daß dieser Körper eine Säure des Schwefels enthalten müsse, aber sie gelangte zu allgemeinerer Anerkennung, als W. Rose d. J. 1800 überzeugend nachwies, daß der gewöhnliche Aether weder Schwefel noch eine Säure desselben enthalte, was Th. von Saussure 1807 bestätigte, und als man den eigentlichen Aether noch mit andern Substanzen als Schwefelsäure darstellen lernte, (vergl. Seite 305 f.). Saussure schloß damals aus seinen ersten Analysen des Alkohols und des Aethers (vergl. Seite 257 f.), durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol werde aus diesem Körper Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniß wie im Wasser ausgeschieden, nebst einer bedeutenden Menge von Kohlenstoff ( $\frac{1}{3}$  etwa von der im angewandten Alkohol enthaltenen Quantität). Aus seinen späteren richtigeren Analysen (1814; vergl. Seite 260) schloß er, Alkohol und Aether enthalten beide die Elemente von ätherbildendem Gas und von Wasser; nach seiner damals ge-

Saussure's  
Ansichten über die  
Aetherbildung.

äußerten Meinung sollte die Erzeugung von Aether oder von ölbildendem Gas nur darauf beruhen, ob aus dem Alkohol durch Schwefelsäure weniger oder mehr Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser vereinigt und abgetrennt werden. Er hielt es für wahrscheinlich, daß der ganz absolute Alkohol auf dieselbe Quantität der Elemente des ölbildenden Gases noch einmal so viel von den Elementen des Wassers enthalte, als der Aether, aber er glaubte auch schließen zu müssen, daß der mit Chlorcalcium möglicherweise entwässerte Alkohol noch nicht ganz absoluter sei. Gay-Lussac corrigirte 1815 Saussure's Analysen nach dem von ihm aufgefundenen Gesetze der einfachen Verbindungsverhältnisse der Gase (vergl. Seite 263), zeigte, daß der mit Chlorcalcium entwässerte Alkohol wirklich auf dieselbe Menge ölbildenden Gases noch einmal so viel Wasser enthält, als der Aether, und gab für die Entstehung des letzteren die Erklärung, es werde dem Alkohol durch die Schwefelsäure die Hälfte des in ihm enthaltenen Wassers entzogen. Daß dieses das Resultat der Umwandlung von Alkohol in Aether ist, wurde seitdem anerkannt; darüber aber, wie die Umwandlung vor sich geht — ob unmittelbar durch Zerfallen von Alkohol in Aether und Wasser oder durch Bildung anderer Verbindungen, welche sich dann wieder zerlegen — wurden, namentlich nach der Entdeckung der Aetherschwefelsäure, sehr verschiedenartige Theorien aufgestellt, welche als der neueren Zeit angehörig hier nicht besprochen werden können.

Saussure's  
Ansichten über die  
Aetherbildung.

Gay-Lussac's  
Erklärung derselben.

Daß die Aetherarten, welche mittelst der verschiedenen Säuren dargestellt werden können, von dem Schwefeläther und unter sich wesentlich verschieden sind, zeigte besonders Thénard 1807. Er betrachtete damals die Aetherarten, in deren Zusammensetzung etwas von der zur Darstellung angewandten Säure eingeht, als Verbindungen, welche die Elemente von Alkohol und von einer Säure in sich enthalten, in welchen aber der Alkohol und die Säure nicht als nähere Bestandtheile vorhanden seien. Boullay behauptete dagegen 1807, Säure und Alkohol seien allerdings in zwei zusammengesetzten Aetherarten als nähere Bestandtheile enthalten; es seien diese als neutrale Verbindungen zu betrachten, in welchen der Alkohol die Rolle der Base spiele; den Salzäther namentlich betrachtete er als aus Salzsäure und Alkohol bestehend. Die Aetherarten im Allgemeinen zerfielen nach ihm (1811) in zwei Klassen; eine Art von Aether werde durch Säuren (Schwefel-, Phosphor- oder Arseniksäure) gebildet, ohne daß diese selbst in die Mischung der Aether eingehen, eine andere Klasse von

Spätere Ansichten  
über die rationelle  
Constitution der  
Aetherarten und  
des Alkohols.

Spätere Ansichten  
über die rationelle  
Constitution der  
Aetherarten und  
des Alkohols.

Aethern, wie der Essig- und der Salzäther, durch Vereinigung einer Säure mit Alkohol; zu der letzteren gehören auch wohl der Salpeteräther, welcher durch Desoxydation der Salpetersäure mittelst Alkohol und durch Vereinigung der desoxydirten Salpetersäure mit einem andern Theile Alkohol entsteht. — Die Unrichtigkeit dieser Ansicht wurde zuerst für den Salzäther (das Chloräthyl) dargethan, indem Colin und Robiquet 1816 zeigten, er bestehe nicht aus Alkohol und Salzsäure, sondern lasse sich als aus gleichem Maaßen ölbildenden und salzsauren Gases zusammengesetzt betrachten. Hiernach nahm man, besonders nach Thénard, die Existenz von drei Klassen von Aethern an: Aether, in welchem nichts von der zur Bereitung angewandten Säure enthalten sei; Aether, in welchem Kohlenwasserstoff (ölbildendes Gas) mit einer Säure vereinigt sei; und Aether, in welchem Alkohol mit einer wasserfreien Säure verbunden sei. Die Aether der dritten Art betrachtete Berzelius um 1825, der Ansicht vieler und namentlich der französischen Chemiker entgegen, als bestehend aus gewöhnlichem Aether und wasserhaltigen Säuren. Dumas und Boullay d. J. zeigten 1826, daß in diesen letzteren Aetherarten der Wassergehalt, von welchem zweifelhaft gewesen war, ob er darin mit Aether zu Alkohol oder mit wasserfreier Säure zu Säurehydrat als näherem Bestandtheil verbunden sei, gar nicht vorhanden existire, sondern daß diese Aether der dritten Art die Elemente des gewöhnlichen Aethers und wasserfreier Säure in sich enthalten. Sie bewiesen dies durch Analysen des gewöhnlichen Aethers, des Salpeter-, Essig-, Benzol- und Oxaläthers. Gay-Lussac hatte schon 1815 Aether und Alkohol als zwei Hydrate des ölbildenden Gases betrachtet, so daß der Alkohol auf dieselbe Menge ölbildendes Gas noch einmal so viel Wasser enthalte als der Aether; Dumas und Boullay betrachteten nun das ölbildende Gas als einen dem Ammoniakgas analogen Körper, welcher mit Sauerstoffäuren nur dann salzartige Verbindungen (Aether der Sauerstoffäuren) bilde, wenn Wasser (so viel als nöthig wäre, das ölbildende Gas zu Aether zu machen) in die Zusammensetzung mit eingehe. Berzelius schlug 1832 für den Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases und von dem Atomgewicht, daß Ein Atom desselben mit Einem Atom Wasser vereinigt die Zusammensetzung des Aethers, mit zwei Atomen Wasser vereinigt die des Weingeistes ausdrückt, die Bezeichnung Aetherin vor; für das Wahrscheinlichere hielt er es aber 1833, daß Alkohol und Aether nicht zwei Hydrate desselben Körpers, sondern zwei Dryde verschiedener Kohlen-

Wasserstoffe seien (der Alkohol  $C^2H^6 + O$ , der Aether  $C^4H^{10} + O$ ). Berzelius bestritt 1834 diese Ansicht, und betrachtete den Aether als das Dryd eines Radicals und den Alkohol als das Hydrat dieses Dryds; für das hier anzunehmende Radical schlug er die Benennung Aethyl vor; die drei Klassen von Aetherarten, welche man früher angenommen hatte, wurden jetzt bestimmter als Dryd des Aethyls, Verbindungen des Aethyls mit Salzsäure, und Verbindungen des Aethyls mit Sauerstoffsäuren charakterisirt.

Wir wollen hier noch einige historische Angaben über einige Körper beifügen, welche bei den Versuchen, den Aether darzustellen, beobachtet wurden.

Sehr verschiedenartige Producte wurden lange unter dem Namen *oleum vini*, Weindöl, zusammengefaßt; schon vor der Zeit, wo man auf die Erscheinung eines ölartigen Körpers bei der Aetherbereitung achtete, kommt in den chemischen Schriften die Bezeichnung *oleum vini* vor. In der Alchymia des Libavius (1595) wird damit ein Del bezeichnet, welches sich während lange (30 bis 60 Tage lang) dauernder Digestion von gutem Wein oben abscheide; in Glauber's *Furnis novis philosophicis* (1648; vergl. Seite 309) ein Körper, der sich bei der Einwirkung starker Salzsäure auf Weingeist bilde. Nachher findet man den Aether selbst manchmal so bezeichnet, so z. B. in Willis' *Pharmaceutice* (1675; vergl. Seite 301), und in Fr. Hoffmann's *Dissertatio de acido vitrioli vinoso* (1732; vergl. Seite 314). Die Schriften der damaligen Zeit lassen übrigens manchmal darüber im Zweifel, ob unter *oleum vini* der gewöhnliche Aether oder eine der später als Weindöl bezeichneten anderen Substanzen verstanden wurde; gerade in Hoffmann's Schrift ist manchmal von dem Del die Rede, welches gegen das Ende der Destillation von Weingeist in Schwefelsäure unter Entwicklung schwefliger Dämpfe übergehe, aber es wurde von dem Aether nicht genauer unterschieden. (In dem Vorhergehenden habe ich aus diesen Schriften dasjenige als auf Aether bezüglich mitgetheilt, was in ihnen ausdrücklich als auf einen sehr flüchtigen Körper gehend ausgesprochen wurde.) Diese Verwechslung des Weindöls mit dem Aether war damals so allgemein, daß man später von einigen Substanzen, welche nach früheren Vorschriften *oleum vini* enthalten sollten, nicht recht wußte, ob

Weindöl.

Weinöl.

dies Aether oder Weinöl fein solle, und um 1760 wurde deshalb mehrfach vorgeschrieben, die Hoffmann'schen Tropfen so zu bereiten, daß in ätherhaltigem Weingeist etwas Weinöl gelöst werde, damit jedenfalls das rechte oleum vini darin enthalten sei. Doch hatte schon Hellot in seiner Abhandlung über den Aether, welche in den Schriften der Pariser Akademie für 1739 veröffentlicht wurde, den Aether richtig von den bei der Bereitung dieses Körpers später übergehenden ölartigen Flüssigkeiten unterschieden. Esprit acide vineux bedeutet bei ihm den ätherhaltigen Weingeist; welche Producte bei der Destillation des Weingeistes mit Schwefelsäure weiter noch erhalten werden, beschreibt er mit folgenden Worten: *Après cet esprit acide vineux, qu'on doit mettre à part, vient une liqueur aqueuse-acide et d'une odeur sulfureuse suffocante, qui n'est plus inflammable par elle même. Elle est accompagnée de vapeurs blanches ondulantes, qui, condensées, donnent une huile, tantôt blanche, quelquefois verte, et le plus souvent jaune, laquelle surnage d'abord la liqueur acide aqueuse, mais qui, accumulée à peu près jusqu'au tiers ou à la moitié de cette liqueur acide, se précipite au fond et ne la surnage plus. Quelques-uns ont nommé cette huile jaune ou verdâtre oleum vitrioli dulcis Paracelsi. Elle doit entrer dans la composition de la liqueur anodine minérale de Mr. Frédéric Hoffmann (Weinöl konnte in diesem Argemitteln enthalten sein, aber ich weiß nicht, daß es hätte darin enthalten sein müssen). Hellot sagt noch, die Menge dieses Deles lasse sich vermehren, wenn man das Verhältniß der Schwefelsäure gegen den Weingeist größer nehme, oder auch, wenn man der Schwefelsäure und dem Weingeist ein Del, Oliven- oder Mandelöl z. B., zusehe und dann destillire; je nach dem angewandten Verhältniß von Vitriolöl und Weingeist erhalte man Del, welches auf dem Wasser schwimme oder darin untergehe. Er bespricht auch, daß dies Del, wenn es längere Zeit sich unter Wasser befinde, endlich sich an die Oberfläche desselben begeben, wollte aber diese Erscheinung mit der Temperaturveränderung in Zusammenhang bringen. Endlich bemerkt er, als er solches Del längere Zeit mit Wasser und ätherhaltigem Weingeist zusammen stehen ließ, die Bildung von einer espèce de camphre assez singulière (Weinölkampher oder Aetherin?).*

Die Unterscheidung der verschiedenen mit Wasser nicht mischbaren Körper, welche bei der Destillation des Weingeistes und der Schwefelsäure entstehen können, wurde in der nächstfolgenden Zeit ganz vernach-

flüchtig. — Lieböl, welcher 1773 in den Schriften der Haarerler Societät eine lange Abhandlung über den Aether publicirte, unterschied darin den Aether von dem Weindöl; was er als letzteres bezeichnet, soll dem Wasser einen schwach säuerlichen Geschmack mittheilen, Quecksilber aus seiner salzsauren Auflösung zu mineralischem Turpith niederschlagen, und mit Bänstein Salz vermisch aufbrausen und zuletzt vitriolisirten Weinstein (Schwefelsaures Kali) bilden; es soll bei längerer Aufbewahrung sich in eine kampherähnliche Masse verwandeln, aber auch höchst flüchtig sein. Auch Bergman wollte in seinen Anmerkungen zu den von ihm 1775 herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's Weindöl und Aether unterschieden wissen. Macquer, in seinem Dictionnaire de chymie, behauptete 1778, die Schwefelsäure entziehe im Anfang ihrer Einwirkung auf Weingeist diesem so viel Wasser, daß er einem Del ähnlich werde (vergl. Seite 315), später aber so viel, daß ein wirkliches Del, das süße Vitriöldöl (Weindöl) entstehe. Die Mehrzahl der Chemiker nahm aber damals an, das Weindöl sei nur ein mit vieler Schwefelsäure verunreinigter Aether, und man berief sich zur Unterstützung dieser Ansicht namentlich auf eine Angabe Wiegleb's, Weindöl werde durch Rectification über Alkali zu wahren Aether.

Bestimmt wurde das Weindöl von dem Aether durch Fourcroy und Bauquelin bei ihren Arbeiten über die Entstehung des Aethers (1797) unterschieden. Sie glaubten, bei der Temperatur, wo sich Weindöl bilde, vereinige sich der Aether mit Kohlenstoff; er werde dadurch schwerer, weniger flüchtig und zu Weindöl. Letzteres verhalte sich zum Aether, wie dieser zum Weingeist. Diese Ansicht blieb angenommen, bis Hennel \*) 1826 angab, daß das Weindöl Schwefelsäure enthalte und als aus dieser Säure und einem Kohlenwasserstoff bestehend anzusehen sei; der Kohlenwasserstoff könne durch Wasser oder Alkalien abgeschieden werden (wobei sich Aetherschwefelsäure mit diesen Körpern vereinige), und habe dieselbe Zusammensetzung wie das ölbildende Gas; nahe dieselbe Zusammensetzung wie für diesen flüssigen Kohlenwasserstoff fand er für die aus demselben sich absondernden Krystalle, deren (vielleicht schon von Hellot, wie oben angegeben, wahrgenommene) Bildung durch ihn

\*) Hennel lebte zu London, wo er während der letzten zwanzig Jahre seines Lebens die chemischen Arbeiten in der Apothecaries-Hall leitete. Er starb 1842, zerschmettert durch die Explosion einer großen Quantität Knallquecksilbers, welche er zum Kriegsbedarf für die ostindische Compagnie bereitet hatte.

Weinöl.

bekannt wurde. Dumas und Boullay d. J. analysirten hingegen 1827 Weinöl, und fanden es nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, aber in einem anderen Verhältniß, als nach welchem diese Elemente im ölbildenden Gas verbunden sind. Serullas zeigte 1828, daß es zwei verschiedene Arten von Weinöl gebe; ein schwefelsäurehaltiges (dessen Darstellung durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kalke er auch entdeckte) und ein schwefelsäurefreies, welches aus dem ersteren durch die Einwirkung von Wasser oder von Alkalien entstehe und die Zusammensetzung des ölbildenden Gases habe; er fand dieselbe Zusammensetzung für die Krystalle, welche sich aus dem letzteren Weinöl bei längerem Stehen absondern; für das schwefelsäurehaltige Weinöl ermittelte er, daß seine Zusammensetzung die von zwei Atomen Schwefelsäure, von Einem Atom Aether und von Einem Atom des besprochenen Kohlenwasserstoffs mit dem Atomgewicht  $C^2H^8$  (oder die der Aetherschwefelsäure und dieses Kohlenwasserstoffs) in sich schließe. — Was früher allgemein als Weinöl bezeichnet und selbst als identisch mit dem Aether betrachtet worden war, unterschieden also die neueren Untersuchungen in nicht weniger als fünf besondere Körper: Aetherschwefelsaures Aetherol, Aetherol, Aetherin und zwei Kohlenwasserstoffe (sofern nach Liebig's Vermuthungen das bei der Rectification von rohem Aether mit Kalkmilch zurückbleibende Weinöl ein Gemische von zwei Kohlenwasserstoffen ist, welche nicht die Zusammensetzung des ölbildenden Gases haben).

Aetherschwefelsäure.

Dabit in Nantes behauptete 1800, der Alkohol werde zu Aether, in dem ein Theil des Sauerstoffs der Schwefelsäure einen Theil des Wasserstoffs des Alkohols zu Wasser oxydire (vergl. Seite 317 und weiter unten die Geschichte des Aldehyds); Fourcroy's und Bauquelin's Behauptung, die Schwefelsäure werde bei der Aetherbildung nicht zerlegt, weil sonst schwebliche Säure auftreten müsse, sei ungegründet; es bilde sich eine Drydationsstufe des Schwefels, welche zwischen der Schwefelsäure und der schwefligen Säure in der Mitte stehe. Fourcroy und Bauquelin erwiderten hierauf, für die Bildung einer solchen Drydationsstufe des Schwefels gebe Dabit keine Beweise. Diese Beweise suchte der Letztere 1802 beizubringen; er sättigte den verdünnten Rückstand von einer Aetherbereitung mit Kalk oder Baryt, und stellte krystallisirbare Salze dar, in welchen er einen Gehalt an Schwefel nachwies; Salpetersäure verwandelte, unter Entwicklung von Salpetergas, die Salze in schwefelsaure. Dabit glaubte so herre-

zu haben, daß eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels als die Schwefelsäure existire, welche nicht schweflige Säure sei; er glaubte an die Existenz einer Säure, die später als Unterschwefelsäure wirklich dargestellt wurde; diese Säure glaubte er in den beschriebenen Salzen zu haben; er mußte zwar, daß sie organische Materie enthalten, hielt diese aber nicht für einen wesentlichen Bestandtheil derselben.

Aetherschwefelsäure.

Diese Versuche und die Behauptungen, welche Dabit darauf bezüglich der Erklärung der Aetherbildung stützte, widersprachen der damals herrschenden Aethertheorie von Fourcroy und Vauquelin. Sie wurden ignorirt, und blieben unbeachtet; erst 1819 kam dieser Gegenstand wieder zur Sprache. Sertürner veröffentlichte damals, daß (wie er schon 1806 gefunden habe) die Schwefelsäure sich mit Alkohol zu einer Säure verbinden könne, worin der Gehalt an Schwefelsäure nicht durch die gewöhnlichen Reagentien erkennbar sei; dem Alkohol ähnlich verhalten sich andere Stoffe, wie Zucker, Gummi u. s. w., welche eben solche Säuren bilden können, und auch andere Säuren können solche Verbindungen eingehen. Die aus Alkohol sich bildenden zusammengesetzten Säuren der Art nannte er Weinsäuren, die daraus mit Schwefelsäure entstehende Schwefelweinsäure. Er beschrieb das Kalksalz und gab an, die Säure selbst lasse sich aus dem Kalk- oder Barytsalz durch Schwefelsäure darstellen. Uebrigens unterschied Sertürner drei verschiedene Schwefelweinsäuren, von denen die erste bei der Mischung von Alkohol und Schwefelsäure entstehen, die zweite in dem Rückstande von der Aetherbereitung sich finden, und die dritte aus diesem Rückstande bei längerer Einwirkung der Luft sich bilden sollte; daß nur Eine solche Säure existire, zeigte A. Vogel in München 1819, welcher diese Säure und die Salze derselben genauer untersuchte, und die erstere als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einem schweren ätherischen Oele betrachtete. Vogel machte auch darauf aufmerksam, daß die Säure, welche Dabit für eine intermediäre Substanz zwischen der Schwefelsäure und der schwefligen Säure gehalten hatte, Schwefelweinsäure gewesen sei; Sertürner versicherte darauf 1820, er kenne die Abhandlungen von Dabit nicht. Der Vorwurf, welchen französische Chemiker Sertürner'n machten, Dabit's Abhandlungen gekannt zu haben, ohne dies anzuzeigen (— so äußerte Gay-Lussac 1820, die Versuche Dabit's haben zuerst wieder die Aufmerksamkeit Sertürner's auf sich gezogen, welcher übrigens von ihnen spreche, als habe er sie niemals gekannt —), erscheint ungegründet;

Aetherschwefelsäure.

abgesehen von Sertürner's Versicherung, bot Gimbeck, wo dieser Chemiker damals lebte, schwerlich die Hülfsmittel, etwas aus der französischen Literatur kennen zu lernen, was selbst für die französischen Chemiker bis zu Sertürner's Arbeiten so gut als gar nicht existirte, was so unbekannt für sie war, daß selbst Gay-Lussac in seiner Arbeit über die Unterschwefelsäure (1819) nicht anführte, Dabit habe schon die Existenz einer solchen Verbindung behauptet. — Hinsichtlich der Constitution der Schwefelweinsäure trat Gay-Lussac 1820 der Ansicht Vogel's bei; auch Heeren nahm 1826 an, diese Säure enthalte Unterschwefelsäure, ebenso Dumas und Boullay d. A. 1827, welche sie als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit Weind betrachteteten. Hennel hielt sie 1826 für eine Verbindung der Schwefelsäure mit einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases; Serullas zeigte 1828, daß sie sich als saurer schwefelsaurer Aether und ihre Salze als Verbindungen von gleichen Atomen schwefelsauren Salzes und des hypothetischen Schwefelsäureäthers betrachten lassen.

Aether.

Schon vor längerer Zeit wurden Versuche darüber angestellt, von welchem Einfluß der Zusatz von Braunstein bei der Aetherbereitung sein möge. Scheele sagt in seiner Arbeit über den Braunstein (1774), wenn man diesen Körper mit Salz- oder Vitriolsäure und höchstrectificirtem Weingeist in einer verschlossenen Flasche digerire und dann bei gelinder Wärme destillire, so gehe der Weingeist über, rieche indeß merkwürdiger Weise nach Salpeteräther; in seiner Abhandlung über den Aether (1782) berichtet er aber, wenn man Schwefelsäure, Braunstein und Weingeist destillire, so gehe zuerst ein vortrefflich riechender Aether, gegen das Ende der Operation aber Essigsäure über. Laudet zu Bordeaux gab gleichfalls 1800 an, man erhält bei diesem Verfahren Aether; ebenso Dabit in Nantes zu derselben Zeit. Derselbe erwähnt indeß des durchdringenderen Geruchs, welchen der mit Zusatz von Braunstein bereitete Aether habe; als er die so erhaltene ätherische Flüssigkeit nochmals mit Schwefelsäure und Braunstein destillirte, ging Essigsäure über. Dabit folgerte aus seinen Versuchen, der Alkohol werde zu Aether nicht dadurch, daß ihm die Elemente des Wassers entzogen werden (nach Fourcroy und Bauquelin kurz vorher behauptet hatten), sondern dadurch, daß ein Theil seines Wasserstoffs austrete und zu Wasser oxydirt werde. Er gab sogar den Rath, wenn man Aether bereiten wolle, solle man Braunstein der Aethermischung zusetzen. Fourcroy und Bauque-

lin untersuchten noch 1800, was sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf Weingeist bilde; sie fanden, daß eine ätherische Flüssigkeit entstehe, welche aber von dem gewöhnlichen Aether bestimmt verschieden sei; sie mische sich in jedem Verhältniß mit Wasser, habe einen anderen Geruch, welcher dem des Salpeteräthers sich nähere, ein größeres specifisches Gewicht und einen höheren Siedepunkt. »Diese Flüssigkeit,« sagten sie, »gleichet dem gemeinen Schwefeläther in der That in Nichts; es ist eine ganz neue Materie, welche Dabit entdeckt, aber nicht sorgfältig genug untersucht hat, weil er sie sonst nicht mit dem Schwefeläther verwechselt haben würde.« Ueberraschend sind die Ansichten, welche Fourcroy und Bauquelin über die Constitution dieser Flüssigkeit und den Unterschied derselben vom dem Alkohol aufstellten: »Bei dieser Operation (der Bereitung des von Dabit entdeckten Körpers) verliert der Alkohol keine Kohle, sondern nur einen Theil Wasserstoff, welcher sich mit dem Sauerstoff des Braunsteins verbindet. — Hieraus ergibt sich, daß die Flüssigkeit, welche man auf diese Weise erhält, mehr Kohlenstoff und Sauerstoff und weniger Wasserstoff enthält.« Lange Zeit, 35 Jahre, später wurde das wichtigste Product, welches sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf Alkohol bildet (mit dessen Eigenschaften die Angaben Fourcroy's und Bauquelin's aber zum Theil gar nicht übereinstimmen), als alcohol dehydrogenatus oder Aldehyd bezeichnet.

Die Untersuchungen über diesen Körper wurden in der nächsten Zeit nach Fourcroy und Bauquelin nicht weiter fortgesetzt. Döbereiner gab 1821 an, bei der Destillation von Alkohol mit (schwefelsäurehaltiger) Chromsäure oder Mangansäure oder mit einer Mischung aus Vitriolöl und Braunstein bilde sich Kohlensäure, Essigsäure und eine ölartige, dem schweren Salzäther analoge, Flüssigkeit, die er als bestehend aus gleichen Volumen Sauerstoffgas und Sauerstoff betrachtet und Sauerstoffäther nannte. Gay-Lussac berichtete in demselben Jahre, man erhalte bei der Destillation von Chromsäure oder von Schwefelsäure und Braunstein mit Weingeist eine Flüssigkeit von eigenthümlichem stechenden Geruch, welche eine Mischung von Alkohol, Aether und Weindöl sei. 1822 unterschied Döbereiner, bei Gelegenheit der Beschreibung eines Apparates zur Darstellung des Sauerstoffäthers, einen schweren und einen leichten Sauerstoffäther, welcher letztere sich bei der Destillation des ersteren entwickle und in Geruch und Geschmack einer Mischung von Essig- und Salpeteräther ähnlich sei. 1823 gab er zur Be-

Aldehyd.

stätigung der Eigenthümlichkeit des Sauerstoffäthers an, er sei von Schwefeläther in Geruch und Geschmack und darin verschieden, daß er mit einer weingeistigen Kalilösung ein Harz bilde; zu gleicher Zeit zeigte er an, ein dem Sauerstoffäther analoge Flüssigkeit bilde sich auch bei der Einwirkung von Platinschwarz auf Alkohol.

Gegen die Eigenthümlichkeit des aus Weingeist mit Schwefelsäure und Braunstein gebildeten sogenannten Sauerstoffäthers erklärten sich indessen mehrere Chemiker. Dumas und Boullay d. J. sprachen 1827 aus, unter diesen Umständen oder bei Einwirkung von Chromsäure destillire eine Mischung von Aether und Weindöl über; L. Gmelin hielt es 1829 für wahrscheinlich, daß bei der Destillation von Weingeist mit Braunstein und Retriolöl sich vorzüglich Schwefeläther, Essigäther, Essigsäure und eine in der Hitze durch Kali verharzbare Materie bilden. Liebig gab 1831 an, daß der Körper, welchen man als Sauerstoffäther bezeichnet habe, Aether, oder schwefelsäurehaltiges Weindöl, oder ein Gemenge von beiden sei; unter den Umständen, wobei sich Sauerstoffäther bilden solle, entstehe aber eine flüchtige, unangenehm riechende, nicht als Sauerstoffäther zu bezeichnende Substanz, welche die Ursache der Bildung eines braunen Harzes bei Einwirkung von Kali sei.

Döbereiner berichtete nun, 1832, der wahre Sauerstoffäther werde durch Einwirkung von Platinschwarz auf Alkohol gebildet; die eigenthümliche Flüssigkeit, welche man da erhalte, sei auch in dem unrectificirten Salpeteräther enthalten, und sie sei der Aether, welcher aus Alkohol mit Chromsäure oder Schwefelsäure und Braunstein entstehe. Liebig analysirte in demselben Jahre die auf erstere Art dargestellte Substanz, und nannte sie Acetal, da ihre Zusammensetzung die von 1 Atom wasserfreier Essigsäure und 3 Atomen Aether in sich schließt. Er zeigte, daß bei der Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein kein Acetal gebildet werde, sondern daß in dem Destillat eine flüchtige Materie enthalten ist, welche das salpetersaure Silberoxyd reducirt. Die Entdeckung und Isolirung dieser Substanz (des Aldehyds) gelang Liebig 1835; Döbereiner hatte schon 1832 gefunden, sein Sauerstoffäther bilde mit Ammoniak eine krystallisirbare Verbindung; Liebig erkannte diese als eine Verbindung von jener sehr flüchtigen Substanz mit Ammoniak, lehrte die erstere daraus abscheiden und benannte sie, weil sie auf dieselbe Kohlenstoff- und Sauerstoffmenge, wie der Alkohol, weniger Wasserstoff enthält, als Aldehyd (vergl. die vorige Seite).

Hinsichtlich der Substanzen, welche man in neuerer Zeit als dem Alkohol analog erkannte, mögen hier nur einige Angaben über den Holzgeist Platz finden.

Schon Boyle bemerkte, daß die bei der Destillation des Holzes übergehende saure Flüssigkeit ein Gemisch aus mehreren Körpern ist. Sein (1661 zuerst erschienener) *Chemista scepticus* enthält die Beweisführung, daß die trockne Destillation keineswegs die Körper in ihre Elemente zerlege; zur Unterstützung dieser Behauptung führt Boyle an, die bei der trocknen Destillation des Holzes entstehende Flüssigkeit, welche man als das flüchtige, geistige oder mercurialisches Element des Holzes bezeichnet hatte, sei keineswegs ein einfacher Körper, sondern sie bestehe aus einer sauren Flüssigkeit und einer indifferenten, welche sich durch Destillation über kohlensauren Kalk trennen lassen. *Distillata per se quantitate aliqua buxi, et sub-acido spiritu lente rectificata, ut eo melius tum ab oleo, tum a phlegmate dispesceretur, convenientem coralliorum pulverisatorum copiam in liquorem hunc rectificatum conjeci, expectans, ut acida liquoris pars corallia corroderet, iisque sociata tam arcte haereret, ut pars altera liquoris, naturae non acidae, nec apta ad corallii adhaerendum, sola ascendere permitteretur. Neque me decepit expectatio. Leniter quippe abstracto a coralliis liquore, spiritus, gravi odore et sapore ad-nossum penetranti instructus, absque omni tamen aciditate, transcendebat, inque diversis qualitibus non modo ab aceti sed a quodam ejusdem ligni spiritu, quem, acido suo ingrediendi non orbatum, de industria asservaveram, manifeste discrepabat. Das rohe Destillat sei natürlich offenbar sauer, das über kohlensauren Kalk rectificirte aber gegen Basen und gegen Pflanzenfarben neutral. — Späteren englischen Aufsatzen des angeführten Werkes sind noch divers Experiments and Notes absonderlich über die Producibility of chemical Principles angehängt, und darin wird auch der Entzündlichkeit des Holzgeistes erwähnt, der hier, im Gegensatz zu dem sauren Essig, auch als *adiaphorous spirit* (*ἀδιάφορος*, indifferent) bezeichnet wird.*

Alle Nachfolger Boyle's berücksichtigten während langer Zeit diesen indifferenten Spiritus in dem Holzessig gar nicht. Erst 1819 achtete man wieder darauf, daß in dem rohen Holzessig auch eine geistige Flüssigkeit enthalten ist; Colin glaubte damals, es sei Brenzessiggeist darin enthalten. Wöhler gab 1821 an, bei der Untersuchung von Holzessig Weingeist darin

Holzgeist.

gefunden zu haben. Taylor zeigte 1822, daß der geistige Körper, welcher in den Producten der trocknen Destillation des Holzes enthalten ist, dem Weingeist zwar ähnlich, aber doch davon verschieden ist, und daß er namentlich nicht mit Schwefelsäure Aether bildet; er nannte ihn Aether pyrolignicus. Macaire und Marcet d. J. zeigten 1824, daß dieser Körper (der von ihnen als spiritus pyroxylicus bezeichnet wurde) von dem Brenzessiggeist verschieden sei; die Eigenthümlichkeit desselben bestätigten die Untersuchungen von L. Gmelin (1829) und Liebig (1832). Reichenbach erklärte 1833 den Holzgeist für eine Mischung von Mesit (welchen er für identisch mit Brenzessiggeist hielt) und Weingeist. Dumas und Peligot publicirten 1834 ihre Forschungen über den Holzgeist, welche die Analogie zwischen dem von ihnen untersuchten Körper mit dem Weingeist — eine der wichtigsten Analogien, mit deren Kenntniß die organische Chemie je bereichert worden ist — in das klarste Licht setzten. Ihre Resultate hinsichtlich der Zusammensetzung des Holzgeistes stimmten indeß mit denen von Liebig nicht überein, und Berzelius vermuthete 1839, der Holzgeist könne verschiedene Flüssigkeiten enthalten, was spätere Untersuchungen auch bestätigten. — Daß die verschiedenen Theorien über die Constitution des Weingeistes, welche zu jener Zeit discutirt wurden, auch auf den im Holzgeist befindlichen, dem Weingeist analogen, Körper angewandt, und welche rationelle Benennungen in Folge deß dem letzteren beigelegt wurden, ist bekannt.

---

## Organische Säuren.

Die erste bekannte organische Säure war der Essig, und lange Zeit Einteilung.  
wurde jede Säure in organischen Substanzen als Essig bezeichnet. So  
sagt schon Plinius, wo er von dem Feigen-Milchsafft spricht: Fici succus  
betens aceti naturam habet, itaque coaguli modo lac contrahit. Ob  
Geber in seiner Summa perfectionis magisterii Flüssigkeiten, welche an-  
dere organische Säuren (Weinsteinsäure, Apfelsäure und Gerbsäure oder  
Gallussäure) enthalten, von dem Essig unterschieden hat, vermag ich nicht  
zu bestimmen; er sagt, wo er de solutionibus handelt: Solutio rei siccae  
in aqua est reductio, quoniam omnis solutionis perfectio adducitur cum  
aquis subtilibus et maxime acutis et acerbis, faecem nullam habenti-  
bus, sicut est acetum distillatum, et uva acerba, et pyra multae acritu-  
dinis, et mala granata similiter (diese etwa nur durch ein Filter? vergl.  
Zweit II, Seite 26) distillata, et his similia. — Auf einen Gehalt an  
Essig deuten die Namen hin, welche man den kleeensäurehaltigen Pflanzen  
beilegte (acetosa, acetosella); mit scharfem Essig verglich man gegen das  
Ende des 17. Jahrhunderts die Ameisensäure, und als man diese zuerst  
klarlich darstellte (1774), hielt man sie gleichfalls für Essigsäure. Erst in  
der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts wurden mehrere organische Säuren  
als eigenthümliche erkannt, obwohl schon früher einzelne Säuren in ihrer  
Verbindung mit Alkali, aber nur ihrem Vorkommen nach, als wesentliche  
Bestandtheile der Pflanzen (zuerst hauptsächlich durch Angelus Sala) unter-  
schieden worden waren. Doch blieb immer noch die Ansicht herrschend, es gebe  
keine organische Säure, welche einfacher sei als die anderen, und die letz-  
teren seien nur als Modificationen der ersteren anzusehen. Als diese einfachste  
unveränderliche Säure wurde von den letzten Phlogistikern die Essigsäure be-

Einführung.

trachtet, besonders nach den von Hermbstädt und Westrumb angegebenen Beobachtungen, daß sich die anderen Säuren durch Gährung, oder durch trockne Destillation, oder durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure oder Chlor, oder durch Erhitzen mit Braunstein für sich oder mit Vitriolsäure, in wahren Essig verwandeln lassen sollten. Diese Ansicht, daß die Essigsäure die einfachere vegetabilische Säure sei, und einen großen Theil der Mischung vieler anderen organischen Säuren ausmache, trug sich auch in die antiphlogistische Chemie über, unter deren Vertretern sie mehrere Anhänger fand; diese Ansicht schien um so begründeter zu sein, da erwiesen wurde, daß mehrere Säuren, namentlich durch trockne Destillation erhaltene, welche als eigenthümliche betrachtet worden waren, nur verunreinigte Essigsäure sind. An das Bestehen dieser Ansicht knüpfen sich noch in dem Anfange dieses Jahrhunderts die vielfachen Behauptungen, daß gewisse Säuren nur modificirte Essigsäure seien, wie sie z. B. durch Fourcroy und Bauquelin für die Ameisensäure, die Milchsäure, die Brenzweinsäure, durch Bouillon-Lagrange für die Gallussäure und Apfelsäure ausgesprochen wurden.

Essigsäure.

Den Alten war bereits der Essig bekannt; in den Schriften des alten Testaments wird desselben erwähnt. Angeführt wurde schon im III. Theile Seite 8, daß bei den Alten sich der Begriff und die Benennung von Säuren im Allgemeinen von dem Essig ableiteten, und daß den Israeliten bereits bekannt war, wie der Essig mit gewissen Substanzen Effervescenz hervorbringen kann. Daß den Alten die Eigenschaft des Essigs, Milch zum Gerinnen zu bringen, bekannt war, wurde in dem zunächst Vorhergehenden erwähnt. Dioskorides und Plinius theilen Vieles über die arzneilichen Wirkungen des Essigs mit, Ersterer Nichts, Letzterer wenig über seine chemischen Eigenschaften (nur, daß der Essig viele Kraft habe, zu zertheilen, und mit [kalkiger] Erde aufbrause: *Aceto summa vis est in refrigerando, non tamen minor in discutiendo; ita fit ut infusum terrae spumat.*). Am zuerst angeführten Orte wurde auch schon von den übertriebenen Meinungen gesprochen, welche die Alten über die auflösende Kraft des Essigs auf Felsen hatten.

Der Essig der Alten war roher Weinessig; ihn im reineren Zustande

als destillirten Essig zu erhalten, gelang erst den Alchemisten. Geber, <sup>Essigsäure.</sup> <sup>Methoden, sie reiner darzustellen.</sup> im 8. Jahrhundert, lehrt die Reinigung des Essigs auf diese Art in seiner Schrift *de investigatione magisterii*. Er sagt: *Aceti acerrimi, cumcunq̄ue genera, subtiliantur et depurantur, et illorum virtus sive effectus per distillationem melioratur*; nach ihm können durch die Destillation die überschüssige Feuchtigkeit und die erdigen Verunreinigungen abgetrieben werden. Auch Alzharavius oder Albucases, um 1100, schrieb diese Reinigung des Essigs vor; seine Schrift *Servitor* enthält eine Vorschrift *albicandi acetum*, wie sich die lateinische Uebersetzung ausdrückt; es wird der Rath gegeben, bei schwachem Feuer zu destilliren, weil sonst das Destillat nicht weiß ausfalle. *Basilius Valentinus*, im 15. Jahrhundert, wußte, daß bei der Destillation des Essigs im Anfang schwächere, später stärkere Säure übergeht, und er stellte das Verhalten des Essigs in dieser Beziehung dem des Weingeistes gegenüber; in seinem *Tractat* »vom großen Stein der uralten Weisen« sagt er: »In seiner« (des Weingeistes) »Distillation gehet der Geist am ersten, und die Phlegma zuletzt; sobald er aber durch langwierige Wärme zu Essig gemacht wird, ist sein Geist nicht mehr so süchtig wie zuvor, denn in Distillation des Essigs gehet das Wasser oder aquosität am ersten, und der spiritus am letzten«. Wahrscheinlich kannte auch *Basilius* schon die stärkere, aber unreine Säure, welche durch Destillation von Grünspan erhalten wird, und die er als *oleum vitrioli* bezeichnet, wie auch der krystallisirte Grünspan bei ihm ein *Bitriol* genannt wird; er sagt in seinem *Tractat* »von den natürlichen und übernatürlichen Dingen«: »Nimm das rechte *oleum vitrioli*, so aus dem *Bitriol* des Grünspans gemacht«. (Umgekehrt heißt auch bei den Alchemisten das *Bitriolöl* manchmal der philosophische Essig.) Auf diese Gewinnung von starkem Essig machte später wieder *Tachenius* in seinem *Hippocrates chymicus* (1666) aufmerksam, welcher das so erhaltene Präparat für *van Helmont's* Alkalest (vergl. Theil II, Seite 241 ff.) hielt. Es wurde als *spiritus Veneris* (*esprit de Venus* in *N. Lemeray's* *Cours de chymie*, 1775), *Kupferspiritus*, *acetum radicum* oder *radicale* (*acetum radicum*) genannt schon in *Libavius' Alchymia*, 1595, vor, bedeutet aber hier, und auch bei späteren Schriftstellern, den Körper, welcher aus dem Rückstande von der Destillation des rohen Essigs durch starke Hitze auszutreiben sei, *Radical-Essig* bezeichnet. Bessere Methoden, starken Essig darzustellen, lehrte *Boerhaave*, und zwar in seinen *Observationibus chymico-physico-medicis*

Essigsäure.  
Methoden, sie rein  
darzustellen.

(1697), schwachen Essig gefrieren zu lassen und die flüssig bleibende stärkere Säure von dem Eis zu trennen, und in seinem Specimen Becherianum (1702), Alkali mit Essig zu neutralisiren, abzudampfen, und mit Schwefelsäure zu destilliren (acetum, si sale alcali saturetur, aquositate bona pars potior leniter exhalare permittatur, tandem spiritus aut oleum vitrioli instilletur, regeneratur acetum, fortificatum seu concentratum); die letztere Vorschrift gab er auch in seiner »ausführlichen Betrachtung von den Salzen« (1723), und er fügte hier hinzu, man könne so auch aus dem Bleizucker durch Vitriolöl die Essigsäure scheiden. Er erwähnte hier auch die Entzündbarkeit des durch starke Hitze aus den Grünspankrystallen ausgetriebenen Essigs. (Früher war immer behauptet worden, der Essig unterscheide sich von dem Weingeist durch seine Unentzündlichkeit; nur Bignani hat in seiner Medulla Chemiae [1658] angegeben, die bei der Destillation von Essig zuerst übergehende Flüssigkeit sei brennbar, in Beziehung auf welche Angabe Boerhave in seinen Elementis Chemiae, 1732, zeigte, daß diese Erscheinung nur bei ganz frischem, nicht ausgegohrenem Essig statthabte, sofern dieser noch etwas Weingeist enthalte.) Auf dasselbe machte der Graf von Lauraguais 1759 aufmerksam, und fand außerdem, daß der recht concentrirte Kupferspiritus krystallisiren könne, was der Marquis von Courtenvaur 1768 bestätigte. Durande, welcher an der Bearbeitung des von Morveau 1777 herausgegebenen Lehrbuchs der Chemie (vergl. Theil I, Seite 323 ff.) Theil hatte, wollte darin den festen Essig als vinaigre glacial bezeichnet haben; davon stammt die jetzt noch immer gebräuchliche Benennung Eiseßig. Westendorf schlug in seiner Dissertation de optima acetum concentratum — — conficiendi ratione (1772) vor, die Essigsäure an Natron, statt des von Stahl angewandten Kali's, zu binden und mit Schwefelsäure auszutreiben; der so dargestellte starke Essig wurde oft als Westendorf'scher bezeichnet. Lomius entdeckte endlich 1780, daß wässerige, aber reine, Essigsäure, wiederholt über Kohlenpulver abgezogen, so stark wird, daß sie in der Kälte krystallisirt (er nannte sie dann essentia tige Essigsäure), und theilte sein Verfahren 1790 umständlicher mit; er bemerkte noch, daß auch die reinste Essigsäure entzündlich sei.

Entstehung bei der  
trocknen Destilla-  
tion organischer  
Substanzen.

Sch weiß nicht anzugeben, wann man zuerst auf die bei der trocknen Destillation von vegetabilischen Substanzen sich bildende Säure geachtet hat. Glauber spricht davon in seinen Furnis novis philosophicis (1648), aber in einer Weise, die glauben machen muß, der Holzessig sei

früher bekannt gewesen. In der angeführten Schrift lehrt Glauber, wie man sauren Spiritum oder Acetum von allen vegetabilischen Dingen machen soll. In einen Apparat, der zugleich Ofen und Destillirblase ist, soll man glühende Kohlen werfen, und darauf Holz; »indem das Holz verbrännet, so gehet sein spiritus acidus davon, wird in den Recipienten condensirt, und in dem untergesetzten Geschirre aufgefangen; welcher an Geschmack nicht viel anders ist, als ein gemeiner Essig, darumb er auch Acetum Lignorum gennand wird«. Namentlich zu chemischen Arbeiten sei er, nach der Rectification, eben so gut, als ein Acetum Vini. — Boyle sagt in seinem Chemista scepticus (1661), Holz gebe bei der trocknen Destillation oleum, spiritum, acetum, aquam et carbones. Boerhave sagt in seinen Elementis Chemiae (1732), acida acetosa entstehen durch Einwirkung der Hitze auf vegetabilische Substanzen. — Diese Ausagen, daß die so erhaltene Säure identisch mit dem Essig sei, können auf richtiger Erfahrung beruhen; sie können aber auch darin ihren Grund haben, daß man früher jede organische Säure mit dem Essig verwechselte (vergl. Seite 331). Später wenigstens, als man die verschiedenen organischen Säuren genauer untersuchte, unterschied man auch die Holzsäure von der Essigsäure, namentlich nach den Versuchen, welche Böttling 1779 mit der ersteren ange- stellt hatte; in Lavoisier's Traité élémentaire de chimie (1789), in Fourcroy's Elémens d'histoire naturelle et de chimie (1794) und den andern Lehrbüchern der damaligen Zeit wurde das acide pyro-ligneux als seine eigenthümliche Säure betrachtet. Fourcroy und Bauquelin sagten 1800, daß sowohl die Holzsäure, als auch die brenzliche Schleimsäure oder brandige Zuckersäure (wie das saure Destillations-Product von Zucker, Gummi, Honig, Stärkemehl u. s. w. benannt und als eigenthümliche Säure unterschieden worden war) nur mit brenzlichem Del verunreinigt von Essigsäure sei. — Daß die bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen entstehende Säure (welche Berthollet 1798 für eine eigenthümliche gehalten, und acide zoonique genannt hatte) nur Essigsäure sei, die mit einer thierischen Materie vermischt sei, zeigte Thénard 1802.

Essigsäure.  
Entstehung bei der  
trocknen Destilla-  
tion organischer  
Substanzen.

Die früheren Ansichten über die Bildung der Essigsäure sind ziemlich unklar; doch stimmen sie meistens darin unter sich überein, daß man anzunehmen, es trete einer geistigen Flüssigkeit bei ihrer Umwandlung in Essig nichts zu, diese Veränderung beruhe lediglich auf einer Umsetzung der Bestandtheile der Flüssigkeit, nicht aber auf Verbindung mit einem anderen

Bildung und Con-  
sitution.

Essigsäure.  
Bildung und Con-  
stitution.

Körper. So sagt Basilius Valentinus in seinem Tractat »von dem großen Stein der uralten Weisen« über diese Veränderung: »Obwohl eben die Materia vor Augen, so zuvor in dem Gefäß gewesen, so hat es doch viel ein ander Eigenschaft überkommen, dieweil es nicht mehr Wein, sondern durch die Putrefaction und Fäulung der stetigen Wärme transmutirt und zu Essig worden«. Nachher nahm man an, der Weingeist werde durch Aufnahme salziger Partikeln (namentlich des Weinstein) zu Essig. Bede meint in seiner *Physica subterranea* (1669), der Essig unterscheidet sich dadurch von dem Weingeist, daß der erstere mehr salziges (saures), letztere mehr schwefliges (brennbares) Element in sich enthalte; *aciditas vini oritur, cum partes sulphureae rarefiunt, fermentant, et subtiliores salinas partes secum avehant, miscent, et rarefaciunt, cum deinde accedente ulteriori calore reliquae salinae partes quoque rarefiunt, acetum producitur.* — *Acetum gravior fit (als der Weingeist) ob admixtas, excitatas et praedominantes partes salinas, quae sulphureo spiritu adhaerent, eumque tamquam subtilem saponem, aut alcali, faciunt.* Der Weingeist gehe in die Zusammensetzung des Essigs mit ein, und Diejenigen seien im Irrthum, welche den Wein kochen, damit der Geist verfliehe und der Rückstand um so schneller sauer werde; *nam cum acetum mixtum quod non tantum ex salinis, sed etiam ex sulphureis partibus compositum male fit, si potiores aceti partes arceantur.* Der Essig bilde sich ohne daß Weingeist entweiche, und zwar werde der Wein selbst in einem hermetisch verschlossenen Glasgefäß zu starkem Essig, wenn auch nur langsam; *nam cum extrinseco calore interna corpuscula salina rarefieri, et partes sulphureas circumdare, imo vincere debeant, longius tempus requiritur.* — N. Lemeray glaubte wirklich in seinem *Cours de Chimie* (1675), mit der Bildung des Essigs sei eine theilweise Verflüchtigung des Weingeistes wesentlich verbunden, stimmte aber im Uebrigen mit Bede überein. *Les vins deviennent aigres par la dissolution qui se fait de leur tartre dans une seconde fermentation; cette dissolution se fait ordinairement quand le vin commence à vieillir; il se fait quelque évaporation des esprits les plus subtils, car le tartre s'introduisant à leur place, il fixe et il embarasse le reste des esprits qui sont restez dans le vin, en sorte qu'ils ne font plus aucune action.* Cette fixation est que le vin aigrissant diminue fort peu en quantité; et il ne se trouve que bien peu de tartre dans les barils où l'on a fait le vinaigre. ☞

er sagt er noch einmal, daß l'acide du vinaigre consiste dans un sel essentiel ou tartareux. — Stahl meint an einer Stelle seiner Zymotechnia (1697), wie Becher, die Essigsäure sei eine innige Vereinigung von Säure und Weingeist, und der letztere sei in dem Essig enthalten (vergl. unten bei Aceton); an einer anderen sagt er, es werde wohl bei der Essiggährung ein großer Theil des Weingeistes entmischet, und dieser trage zur Bildung der Essighefe bei. Mit diesen Erklärungen beruhigte man sich längere Zeit; Macquer meinte 1778 in seinem Dictionnaire de chimie, man könne sich zwar über den Vorgang bei der Essiggährung keinen deutlichen Begriff machen, aber es scheine, als ob dabei eine innige Verbindung der sauren Theile des Weins mit den brennbaren vor sich gehe.

Essigsäure.  
Bildung und Cons-  
titution.

Als man die Gasarten genauer studirte und fand, daß die gewöhnliche Salzsäure, die Flußsäure und andere aus Wasser und einem absorbirten Gas bestehen, glaubte man, dies sei auch bei dem Essig der Fall. Priestley behauptete in seinen Experiments and Observations on different kinds of air (1775), in dem Essig sei ein vegetable acid air enthalten, nahm aber diese Angabe in seinen Experiments and Observations relating to various Branches of natural Philosophy (1779) wieder zurück.

Daß die Essigsäure aus dem Weingeiste durch Sauerstoffaufnahme entsteht, behauptete zuerst Lavoisier in seiner Abhandlung über die Zersetzung des Wassers durch vegetabilische und organische Substanzen, welche in den 1788 publicirten Abhandlungen der Pariser Akademie für 1786 enthalten ist. In dem *Traité élémentaire* (1789) sagt er, es folge dies daraus, daß der Wein nur unter Einwirkung der Luft zu Essig werde, daß sich dabei das Luftvolum verringere, und daß man Wein in Essig verwandeln könne, indem man ihn auf andere Weise oxydire. — Wo er in dieser Schrift über die Weingährung handelt, betrachtet er die Zusammensetzung der wasserfreien Essigsäure als bekannt und stützt darauf eine Rechnung (seine Angabe ist, auf Procente berechnet: 25,0 Kohlenstoff, 6,3 Wasserstoff, 68,7 Sauerstoff); wo er von der Essiggährung handelt, sagt er, das Verhältniß der Elemente in der Essigsäure sei noch nicht bekannt. — Der Sauerstoffgehalt der Essigsäure war indeß von Lavoisier und seinen Anhängern schon früher, der Analogie nach, vermuthet worden, und es behauptete Berthollet 1786 (in den Pariser Memoiren für 1783), der aus Grünspan durch Destillation erhaltene) Radicalessig sei sauerstoffreicher, als der gewöhnliche Essig. In Folge dessen unterschieden die französischen Che-

Essigsäure.  
Bildung und Cons-  
titution.

miker bei Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1789) *acide aceteux* und *acide acetique*, und obgleich *Lavoisier* in seinem *Traité* (1789) ausdrücklich sagte, es müsse dies erst noch durch entscheidendere Versuche bewiesen werden, nahmen doch Viele diese Verschiedenheit, eine *essichte* und eine *Essigsäure*, an. *Adet* zeigte 1798, daß dieser Unterschied nicht gegründet sei; *Chaptal* wollte ihn hingegen beibehalten haben, und behauptete, die *Essigsäure* enthalte weniger Kohlenstoff als die *essichte Säure*. *Darwin* vertheidigte noch 1801 die Ansicht, der Sauerstoffgehalt sei in der erstern Säure größer, als in der letztern. *Trommsdorff* erklärte sich 1799 dafür, daß beide Säuren als identisch anzusehen seien; definitiv wurde dieser Gegenstand durch *Darracq's* Versuche (1802) entschieden, und *Berthollet* selbst meinte 1803 in seiner *Statique chimique*, die Behauptung, neben der *Essigsäure* existire noch eine, die sich dazu verhalte wie *schweflig* oder *phosphorige Säure* zur *Schwefel-* oder *Phosphorsäure*, sei *une exubérance d'une théorie féconde et nouvelle* gewesen.

*Proust* behauptete 1803, in die Zusammensetzung der *Essigsäure* gehöre auch *Stickstoff* mit ein, was durch *Trommsdorff* 1805 widerlegt wurde.

— Die quantitative Zusammensetzung dieser Säure wurde zuerst durch *Berzelius* 1814 richtig bestimmt; zu derselben Zeit wurde die des *Alkohols* durch *J. v. Saussure* ermittelt, und damit waren die nöthigen Erkenntnisse zur Erklärung, wie der letztere in die erstere verwandelt wird, erlangt. — *Lavoisier's* Nachfolger hatten meist angenommen, der *Alkohol* bilde durch *Drydation* neben der *Essigsäure* auch *Kohlensäure*, und *Saussure* hatte 1804 behauptet, die erzeugte *Kohlensäure* betrage dem Raume nach ebenso viel, als *Sauerstoffgas* bei der Umwandlung absorbiert werde. Zu einer besseren Einsicht leiteten vorzüglich die Wahrnehmungen über die Einwirkung des *Platinschwarzes* auf *Alkohol* (vergl. Seite 226). *Döbereiner* fand 1822, daß sich hierbei nur *Essigsäure* und *Wasser*, und keine *Kohlensäure*, bilden; er ermittelte die Quantität des zur *Essigbildung* nöthigen *Sauerstoffs* und gab für die Entstehung des *Essigs* aus *Weingeist* die noch jetzt als richtig anerkannte Erklärung. Der Erkenntniß, daß die *Essigbildung* eine Art *Verbrennungsproceß* des *Alkohols* sei, folgte die rationale Begründung der *Schnelleffigfabrication* sogleich nach.

Die Eigenschaft des *Essigs*, *Metalle* anzugreifen, war den Alten wohl bekannt; an dem *Golde* schätzte man vorzüglich, daß es vom *Essig* nicht verändert werde (vergl. Seite 205). So waren die *essigsauren Salze* die

erstem künstlich dargestellten Salze; zu der Betrachtung der früheren Kenntnisse über dieselben wollen wir uns jetzt wenden.

Sehr frühe wurde bereits das essigsaure Kupferoxyd <sup>essigsaures Kupferoxyd.</sup> *Theophrast* (um 300 vor Chr.) spricht davon in seiner Schrift *περὶ λίθων* (über Mineralien). Nachdem er die Bereitung des Bleiweißes beschrieben hat (vergl. Seite 135), sagt er, auf ähnliche Weise entstehe auch der Grünspan (*ίός*); Kupfer werde über Weinstrestern (*ὑπὲρ τρυγός*, welches Wort auf jeden Abfall von der Weinbereitung, Trester, Hefen und Weinstein bezogen wurde) gelegt, und was sich daran ansetze, abgeschabt. *Dioskorides* sagt, Grünspan (geschabter Grünspan, *ίός ξυστός*, wie er ihn nennt) entstehe, indem man ein kupfernes Gefäß oder eine Kupferplatte über einem Essig aufhänge, oder indem man Kupfer über saure Trester (*στέρμα ὀξέζοντα*) schichte, oder den Abfall von der Bearbeitung des Kupfers mit Essig beneze. Häufig wurde indeß damals der Grünspan mit anderen Kupferverbindungen verwechselt; so sagt *Dioskorides*, zwei Arten von Grünspan entstehen in den cyprischen Kupferbergwerken, eine, welche aus dem Erz ausblühe, und eine, welche im Sommer aus einer Grube ausflühe. Ebenso heißt bei ihm auch ein grünes Kupferpräparat, welches durch Weiden von Urin in einem kupfernen Mörser bereitet wurde, *ίός* (vergl. Seite 167). *Plinius* theilt über den Grünspan fast dasselbe, wie *Dioskorides*, mit. Wie die Alten die Verfälschungen dieses Präparates, — Bismutstein oder Eisenvitriol — erkannten, habe ich schon im II. Theile, Seite 51, besprochen.

Ich habe bereits Seite 169 der Unsicherheit erwähnt, welche hinsichtlich der Bedeutung des Wortes *cuperosa* in den Uebersetzungen von *Geber's* Schriften stattfindet. In späterer Zeit ging dieses Wort (namentlich *couperose* in der französischen Sprache) auf Kupfervitriol und selbst auf Vitriol ganz im Allgemeinen; es ist indeß möglich, daß der von *Geber* gebrauchte Ausdruck, welchen die Uebersetzer durch *cuperosa* wiedergaben, eigentlich Grünspan bedeutete. In diesem Falle wäre wohl *Geber* als der Entdecker des krystallisirten essigsauren Kupfers zu betrachten; in seiner Schrift *de investigatione magisterii* heißt es: *De cuperosae praeparatione: cuperosa dissolvenda est in aceto distillato, clarificanda per filtrum, et congelanda, et sic est munda.* — Wahrscheinlich kannte auch *Basilius Valentinus* den krystallisirten Grünspan; die Stellen, welche

Essigsaures Kupfer-  
oxyd.

darüber zu handeln scheinen, sind indeß dadurch undeutlich, daß Basilin bestimmt manchmal unter Essig Schwefelsäure versteht (vergl. Seite 333), wo er mitunter Auflösung des Kupfers in Essig, Calciniren des entstehen den Vitriols an der Luft, Austreiben der Säure durch starke Hitze, Auflösen von Eisen in der so erhaltenen Säure, Calciniren und Destilliren des gebildeten Eisenvitriols und Bereitung einer starken Säure, von welcher man im Wasserbad das Phlegma abziehen könne (vergl. Seite 303 des III. Theils, vorschreibt, muß er nothwendig unter Essig Schwefelsäure verstanden haben, denn nur auf diese Säure paßt, was er angiebt. Unter den vielen Vorschriften, Grünspan in Essig zu lösen und zu einem Vitriol (einem kristallisirten Metallsalz) zu machen, mögen indeß auch manche auf wirtlichen Essig Bezug nehmen. Die Bereitung des kristallisirten essigsauren Kupfers ist den späteren Chemikern bekannt; in der 1789 aufgestellten antiphlogistischen Nomenclatur wurde es von dem gemeinen Grünspan als *acétite de cuivre cristallisé* vom *acétite de cuivre avec excès d'oxide de cuivre* unterschieden.

Für den Körper, welcher bei den Griechen *λόγ'* bei den Römern *aerugo* hieß, kommen im Deutschen die Bezeichnungen Grünspan und Spangrün schon im 15. Jahrhundert vor. Schon zu jener Zeit war die Ansicht herrschend, diese Bezeichnung bedeute eigentlich Spanischgrün (*aerugo*, Grünspan oder Spanschrün, *quod primo ab Hispanis ad Germanos sit allata* erklärt Agricola); Andere erklären das Wort so, daß es eigentlich Kupferspan-Grün (von der Anwendung von Kupferspänen zu seiner Bereitung) bedeuten solle.

Essigsaures Zink-  
oxyd und Eisens-  
oxyd.

Geber scheint bereits essigsaures Zinkoxyd gekannt zu haben; *Tinctura calcinatorum, et resolvitur in aceto distillato, et sic est praeparata*, sagt er in der Schrift *de investigatione magisterii*. Ebendasselbst ist von dem essigsauren Eisenoxyd die Rede: *Crocus ferri dissolvendus est in aceto distillato, et est clarificandus, et haec aqua rubicunda, crocea congelata dat tibi crocum aptum, et est factum*.

Essigsaures Kali.

Essigsaures Kali in Auflösung war, nach Plinius, schon bei den Alten als Arzneimittel gebräuchlich, freilich nur im unreinen Zustande, welches durch Auflösen von Asche in Essig erhalten wurde. Raymond erhielt dieses Salz schon im festen Zustande, als er Holzasche mit Essig

auszog und abdampfte (vergl. Seite 6), ohne indeß die Eigenthümlichkeit <sup>Essigsaures Kali.</sup> desselben zu beachten. Philipp Müller, ein Arzt zu Freiburg im Breisgau, dessen *Miracula et mysteria chymico-medica* 1610 zuerst veröffentlicht wurden, erwähnt darin des trocknen Salzes zuerst unter dem Namen *terra foliata*. — Die Essigsäure und die Weinstein säure wurden damals nicht für verschieden gehalten, und deshalb (auch mit Beziehung darauf, daß das essigsaure Kali meist aus calcinirtem Weinstein dargestellt wurde) erhielt das Kalisalz der ersteren Säure die Benennungen *tartarus vini* oder *tartarus regeneratus* (so in Tachenius' *Hippocrates chymicus*, 1666, und noch in Boerhave's *Elementis chemiae*, 1732), *arcantum tartari* u. a.

Das essigsaure Ammoniak wurde im Anfange des 17. Jahrhunderts <sup>Essigsaures Ammoniak.</sup> als Arzneimittel bekannt, wo es Raymund Minderer, ein aus Augsburg gebürtiger und 1621 verstorbener Arzt, besonders empfahl, nach welchem es auch als *spiritus* oder *liquor ophthalmicus Mindereri* bezeichnet wurde. Daß dieses Arzneimittel aus Essigsäure und flüchtigem Laugensalz bestehe, zeigte Tachenius in seinem *Hippocrates chymicus* 1666. Oft wurde während der vorigen Jahrhunderte dieses Präparat auch als *sal ammoniacum liquidum* oder flüssiger Salmiak bezeichnet, weil es das einzige Ammoniaksalz war, das man nur in dem flüssigen Zustande kannte. — Essigsaures Natron stellte schon Duhamel 1736 dar (vergl. Seite 32); <sup>Essigsaures Natron.</sup> im krystallisirten Zustande scheint es zuerst J. F. Meyer zu Denabück erhalten zu haben, welcher desselben in seinen »alchymistischen Briefen« 1767 erwähnt.

Das neutrale essigsaure Bleioxyd kannte Basilius Valentinus <sup>Essigsaures Bleioxyd.</sup> im 15. Jahrhundert. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Da der distillirte reine Essig auf den zerstörten Saturnum gegossen und in der Wärme der heiligen Marien« (im Wasserbad) »verhalten wird, so verlieret er seine Säure ganz und gar, und wird flüßig wie ein Zucker; dann des Essigs zwei oder drei Theile davon abdistillirt, wird in Keller gesetzt, so wirst du schöne weiße durchsichtige Steine finden, gleich den Crystallen«. In seinen »Schlußreden« giebt er an: »Man extrahirt vom calcinirten Saturno mit *aceto distillato* ein crystallisch Salz«. Am ausführlichsten spricht er über die Bereitung des Bleizuckers in seinen »Handgriffen«, wo er vom *Particular Saturni* handelt; hier lehrt er ihn aus Bleiweiß darstellen, und meint, »die Crystalle sehen wie ein schöner

Essigsaures Blei-  
oxyd. geläuterter Zucker oder Salpeter«. Bald wurde dieser Körper auch allge-  
mein als Bleizucker bezeichnet; *saccharum plumbi quintessentiale* heißt er  
in Libavius' *Alchymia* (1595).

Das basisch essigsaure Bleioxyd wurde noch früher dargestellt; auf dasselbe  
geht wohl folgende Stelle aus Geber's Schrift *de investigatione magis-*  
*terii: Cerussa dissolvenda est, in aceto purificanda, deinceps a gro-*  
*sioribus, et id quod ut lac emanaverit, congelandum est in sole, ve-*  
*lento igne, et est praeparata.* Daß eine solche Auflösung sich so leicht  
weiß trübt, ließ sie noch lange Zeit als *lac*, gewöhnlich als *lac virginale*  
bezeichnen. Mitunter wurde auch das milchige Ansehen noch stärker dadurch  
hervorgebracht, daß man zu der essigsauren Bleilösung Alkali setzte; so sagt  
Thomas von Aquino (im 13. Jahrhundert) in seiner Schrift *de ess-*  
*et essentia mineralium*, man erhalte *lac virginis* durch Auflösen von Blei-  
glätte in Essig, und Vermischen mit Alkali. *Lac virginis ad caerussan-*  
*dam faciem* wird nach Libavius' *Alchymia* (1595) dargestellt durch Auf-  
lösen von Blei in Essig; *solvitur in lacteum liquorem.* N. Lemert  
sagt in seinem *Cours de chymie* (1675) von der Lösung des Bleiweißes  
in Essig: *quand on le mesle avec beaucoup d'eau, il se fait un lac*  
*qu'on appelle virginal.* Bei Boerhave hat *lac virginale* dieselbe Be-  
deutung, aber *lac virginis* geht bei diesem Schriftsteller auf eine mit Wasser  
versezte geistige Lösung von Benzoeäharz. — Eine Lösung von basisch  
essigsaurem Bleioxyd wurde besonders seit 1760 öfters als Heilmittel ange-  
wandt, zu welcher Zeit es hauptsächlich der Franzose Goulard empfahl,  
nach dem es auch als Goulard's Bleiextract oder (mit Weingeist ver-  
mischt) als Goulard'sches vegetomineralisches Wasser benannt wurde.

Aceton.

Bei der Destillation des Bleizuckers wurde schon sehr früh die Bil-  
dung einer eigenthümlichen Flüssigkeit beachtet, welcher später, gegen das  
Ende des vorigen Jahrhunderts, nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde  
und die erst wieder in den letzteren Jahrzehnten die Aufmerksamkeit der Che-  
miker auf sich gezogen hat. — Man hat in neuerer Zeit den ganzen Ge-  
halt von Ripley's (1471) geschriebenem *Compound of Alchymie* oder  
dem »Buch der zwölf Thore« als auf die Darstellung des essigsauren Blei-  
und seiner Destillationsproducte gehend betrachtet, welche Ansicht indess bei  
näherer Einsicht jenes Tractates mehr als gewagt erscheint; die Eigenschaften  
welche hier einzelnen mysteriös bezeichneten Körpern beigelegt werden, laßen

sich manchmal auf eine der genannten Substanzen beziehen, aber im Allgemeinen sind sie nicht damit in Uebereinstimmung zu bringen, und wenn man die genannte Schrift mit steter Rücksicht auf jene Behauptung durchsieht, so erweist sich diese nicht als wahrscheinlich. — Ungewiß bin ich, ob die Angabe des Basilii Valentinus in der »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« auf ein Destillationsproduct des Bleizuckers geht, wo er sagt, man könne daraus ein rothes Del bereiten. Gewiß ist aber, daß man gegen das Ende des 16. Jahrhunderts diese Destillationsproducte auffing; Libavius sagt in seiner Alchymia (1595), man treibe aus dem Bleizucker durch starke Hitze die Quintessenz aus.

Genauer untersuchte man diese Quintessenz während des 17. Jahrhunderts. Beguin sagt in seinem Tirocinium chemicum (1608), der Bleizucker liefere bei der trocknen Destillation eine geistige und zwei ölarartige (eine blutrothe und eine gelbliche) Flüssigkeiten. — Boyle bespricht in seinem Chemista scepticus (1661) hauptsächlich die Eigenthümlichkeit des geistigen Destillationsproductes, dessen er an mehreren Stellen erwähnt, und von welchem er glaubte, es entstehe aus dem Essig, indem dieser einige seiner Bestandtheile verliere und bei dem Blei zurücklasse. *Facta per se sacchari Saturni distillatione, liquorem valde penetrantem deprehendi, sed nullatenus acidum, atque odore, aliisque qualitatibus, aequae ac sapore, a spiritu aceti vinosi discrepantem; qui spiritus quasdam suarum partium reliquissae videbatur, firmiter admodum capiti mortuo unitas, quod, naturae licet plumbeae, odore, colore etc. a minio differabat.* — — *Si spiritum aceti vini calcinato plumbo affuderis, sal liquoris acidum sua cum metallis partibus, licet insipidis, commixtura saccharinam dulcedinem intra paucas horas acquirat; atque hae salinae partes, in leni igne a plumbo, cui immixtae erant, distillatae, post se metallum relinquent, in quibusdam qualitatibus ab eo, quod erat, alteratum, illaeque ipsae partim in corporis unctiosi, seu olei, partim in phlegmaticis forma ascendent; ut plurimum vero in forma subtilis spiritus, qui praeter complures qualitates novas quas nunc animus non est annotare, fortiter instructus est odore, admodum ab odore aceti diverso, saporeque penetranti, omnino tum ab aciditate spiritus aceti, tum a dulcedine sacchari Saturni discrepante.* In den Experiments and Notes about the Producibleness of chemical Principles (1679) machte Boyle auch darauf aufmerksam, daß bei der Destillation des essigsauren Kali's eine

Merzen.

geistige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und starkem Geschmack übergehe.

Boyle gibt an, daß mehrere Chemiker seiner Zeit die startigen Destillationsproducte des Bleizuckers für den verflüchtigten schwefligen (brennbaren) Bestandtheil des Bleies hielten; er selbst trat indeß dieser Ansicht nicht bei. Ueber die Entstehung des geistigen Destillats entwickelte zuerst Becher bestimmtere Ansichten, bei welchem auch zuerst der Brennbarkeit dieses Destillats deutlich erwähnt wird. Boyle hatte es wahrscheinlich gefunden, daß dieser geistige Körper aus dem Essig entstehe, indem dem letzteren etwas von seinen Bestandtheilen entzogen werde; Becher führte dieses weiter aus, indem er seine Ansichten über die Constitution des Essigs dabei zu Grunde legte. Wie schon oben (Seite 283 u. 336) berichtet wurde, bestimmte Becher den Unterschied zwischen Weingeist und Essig dahin, daß der erstere mehr schwefliges, der letztere mehr salziges (saures) Element enthalte, und er erklärte daraus, weshalb der erstere brennbar, der letztere sauer sei. Daß aber in dem Essig auch noch schwefliges Element neben dem salzigen enthalten sei, lasse sich daraus erweisen, daß nach der Abscheidung der salzigen Theilchen des Essigs dieser zu einer brennbaren, also schwefliges Element vorwaltend enthaltenden, Flüssigkeit werde; eine solche Abscheidung gehe aber vor sich bei der Destillation des Bleizuckers. So sagt Becher in der *Physica subterranea* (1669): *Cujus (seiner Ansicht über die Constitution des Essigs) veritas manifeste apparet, si spiritum aceti super plumbum fundas, quod rarefacta corpuscula aceti illico aggredietur, implebitque rarefactos spiritus poros, et novum mixtum seu decompositum faciet, quod saccharum Saturni, ob dulcedinem, vocare solent. Nam cum pori partium salinarum rarefactorum per intercompositionem corpusculorum plumbeorum satiantur et constringuntur, ex liquiditate in salis consistentiam, ex acredine in dulcedinem mutantur. — Interim particulis salinis ex parte sic constrictis et densatis, particulae sulphureae latitantes rursus liberantur; unde contingit, quod si spiritus aceti cum plumbo, in concluso vase per aliquod tempus digestus et dolificatus, destilletur, non amplius spiritus aceti, sed rursus spiritus vini ardens in lucem prodeat. — Caeterum si praefatum sic nuncupatum saccharum Saturni, intermixtum calce Jovis (Zinnoryd) vel arena vel terra fluxum prohibente, destilletur, ac igne fortiori urgeatur, oleum prodibit, quod partes quasdam plumbi secum avexit; quibus separati*



Aceton.

erhellet daraus, daß man ein gut Theil brennenden spiritum, durch einen besondern Zusatz, welcher keines spiritus theilhaftig, davon scheiden und selbigen ganz verändern kann.

Den Unterschied dieses brennbaren Spiritus von dem Weingeist kannte Boerhave. In seinen *Elementis chemiae* (1732) spricht er von der Veränderung der Bestandtheile der chemischen Verbindungen (vergl. Theil II, Seite 348), und beurtheilt diese auch danach, ob ein Salz bei der trocknen Destillation die Säure unverändert wieder fahren läßt. *Si acetum stillatitium fortissimum ebulliendo calcem plumbi eroserit, hincque fuerit factum saccharum dictum Saturni: constabit quidem acido acetis attracto in elementa plumbi; verum quoties sal hic plumbi de retorta igne destillat violento, non reddet aceti spiritum, sed liquorem singularem, in igne inflammabilem. — Fieri potest, ut acidae acetis partibus quibusdam partibus plumbi sic adunentur, ut in destillatione renuant a se mutuo recedere, sed facilius unitae adscendant. Fallitur itaque qui putaret, acidum acetis attractu plumbi ita fuisse conversum in novum liquoris inflammabilis genus.* Boerhave spricht in dem II. Theile seines Lehrbuchs auch von der Destillation des essigsauren Kali's, sagt aber nur, man erhalte dabei ein wahres Del.

Später wurde das entzündliche Destillat aus dem Bleizucker noch mehr beachtet. H. M. Rouelle erwähnt noch desselben, aber kurz, in seinem *Tableau de l'analyse chymique* (1774); vier Jahre später gab Macquer in seinem *Dictionnaire de chymie* nur an, nach Bucquet's Beobachtung erhalte man durch Destillation des Bleizuckers eine übelriechende Essigsäure, welche viel schwächer sei, als die durch Erhitzen von essigsaurem Kupfer dargestellte. Erst 1805 wurde dieser Gegenstand wieder bearbeitet. Trommsdorff gab damals an, durch die trockne Destillation von essigsaurem Kali oder Natron werde eine Flüssigkeit gebildet, welche das Mittel zwischen Alkohol und wahren Aether halte. Die Gebrüder Derosier, Apotheker zu Paris, untersuchten 1807 die eigenthümliche Flüssigkeit, welche dem aus essigsaurem Kupfer destillirten Essig beigemischt ist; sie fanden, daß die stärkste auf diese Art erhaltene Essigsäure specifisch leichter sei, als die schwächere, bei der Destillation zuerst übergehende, und daß jenes auf die Beimengung einer Flüssigkeit beruhe, welche specifisch leichter sei, als Wasser und welche den Aetherarten ähnlich sei; sie nannten dieselbe *Ether pyroacetique*. Chenevix zeigte 1809, daß sich bei der Destillation aller

kurzen Salze immer dieselbe eigenthümliche Flüssigkeit bilde, die er *Esprit pruv-acetique* nannte, deren Eigenthümlichkeit er erwies, und von welcher er glaubte, sie enthalte weniger Sauerstoff als die Essigsäure. *Macaire* und *Marcet d. J.* untersuchten denselben Körper 1824, *Matteucci* 1831; *Kießig* bestimmte in demselben Jahre die Zusammensetzung desselben richtig. Die späteren Untersuchungen über das Aceton und die Betrachtungsweisen über seine rationelle Constitution sind bekannt.

Mit der Bereitung des Weins mußte auch bald Anlaß zur Kenntniß <sup>Weinsteinsäure. Frühere Erfahrungen und Ansichten über den Weinstein.</sup> des Weinsteins gegeben sein; doch wird dieser bei den Alten nicht durch einen besonderen Namen bezeichnet, sondern überhaupt als Abfall vom Wein oder Hefe, als *τρωξ* bei den Griechen, als *saex vini* bei den Römern. Daji damals schon Alkali aus diesem Körper gebrannt wurde, habe ich bereits: Seite 4 f. dieses Theiles erwähnt. — Der Name *Tartarus* kommt bei den Alchemisten erst seit dem 11. Jahrhundert vor; er findet sich bei *Barthandus* oder *Hortulanus* (vergl. Theil II, Seite 156), den man in jene Zeit setzt, und allen späteren. Im Anfang wird dieses Wort immer *tartarum*, später erst *tartarus* geschrieben. Das Wort *tartar* soll eine arabische Bezeichnung für Weinstein sein, und *tartarum* oder *tartarus* wären also nur Latinisationen desselben; wie *Paracelsus* später diese Bedeutung von *Tartarus* mit der mythologischen des gleichlautenden griechischen Wortes in Zusammenhang brachte, wurde schon Theil I, Seite 101, angeführt. Später bedeutet *Tartarus* die verschiedenartigsten Dinge: alle Salze, welche aus der durch Brennen zu erhaltenden Basis des Weinsteins dargestellt wurden, wie *tartarus vitriolatus* (schwefelsaures Kali), *tartarus regeneratus* (essigsäures Kali) u. a.; nach *Paracelsus'* Ansichten jeden freiwilligen Niederschlag, auch aus thierischen Flüssigkeiten (so wird noch bei *van Helmont* das Sediment aus dem Harn als *tartarus urinae* benannt); endlich jedes Salz einer vegetabilischen Säure, das dem Weinstein irgend ähnlich ist (so wird bei *Argelus Sala* das Sauerklee Salz als *tartarus* bezeichnet); vorzugsweise aber das Wort jedoch immer auf den eigentlichen Weinstein.

Die älteren Angaben über die Constitution des Weinsteins sind meist sehr undeutlich. *Geber* (vergl. Seite 331) scheint den weinsteinhaltigen Traubensaft für eine Säure gehalten zu haben, sofern er ihn als Auflösungs-

Weinsteinsäure.  
Frühere Erfahrungen  
gen und Ansichten  
über den Weinstein.

mittel dem Essig an die Seite stellt. Lange Zeit wurde fast allgemein der Weinstein selbst nicht für ein Salz, im jetzigen Sinne dieses Wortes, gehalten; man leugnete, daß Kali darin vor der Verbrennung bereits existirt (vergl. Theil III, Seite 42 ff.). Sehr oft wird der Weinstein zwar schon in dem 17. Jahrhundert als ein salziger Körper bezeichnet, aber man muß sich hier erinnern, daß das Wort Salz damals auch auf die Säuren ging, und für eine Säure hielt man den Weinstein. Mit dieser Säure glaubte man durch Behandlung mit Alkali ein Salz zu bilden, aus welchem eine zugesetzte stärkere Säure die schwächere (den Weinstein) wieder abschied, man erklärte auf diese Weise die Beobachtung, welche schon Stahl in dem Specimen Becherianum (1702) mittheilte, daß nämlich ein sehr reiner Weinstein durch Sättigen des rohen Weinstein mit kohlensaurem Kalium filtriren und Zusetzen von Schwefelsäure erhalten werden könne. So meinte noch Boerhave 1732 in seinen *Elementis chemiae*, die Säuren existiren nur selten in fester Gestalt, und nur in den Pflanzensäuren und dem Weinstein habe man feste Säuren; und wo er von der Destillation des Weinstein handelt, sagt er, dies sei eine höchst merkwürdige Operation, da bei schon bei mäßiger Wärme ein Alkali aus Säure erzeugt werde (*tota massa tartari erat ubique mere acida; — — sola actione ignis non maxima totius molis pars convertitur ex acida in alcalinam veram sinceram*). So glaubten Duhamel und Grosse, welche 1732 und 1733 der Pariser Akademie Versuche über die Bereitung von auflöslichem Weinstein vorlegten, der gewöhnliche Weinstein sei im Wesentlichen eine weiche Säure, wie der Essig. Noch in der preussischen Pharmakopöe von 1784 wurde der gereinigte Weinstein als *acidum Tartari* bezeichnet.

Es waren indeß schon früher Versuche angestellt worden, aus welchem man auf den Alkaligehalt des Weinstein hätte schließen können. Kuntze hatte bereits 1677 in seinen »Chymischen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« angegeben, der Weinstein werde durch Kochen mit der verdoppelten Gewichtsmenge Kalk in ein Alkali verwandelt; er sagt, es scheide sich hierbei die erdigen Bestandtheile des Weinstein ab. Ebenso beobachteten Duhamel und Grosse 1732, daß Weinstein mit Kalkwasser gekocht und filtrirt eine Auflösung gab, welche alkalisch schmeckte; sie urtheilten übereinstimmend auch, der unlösliche Körper (weinsteinsaurer Kalk), der sich hierbei bildet, sei eine erdige Verunreinigung, die dem Weinstein beigemischt gewesen sei, und die Krystalle, die in der abfiltrirten Flüssigkeit entstanden (das neutrale Salz)

weinsteinsaure Kali) hielten sie für weinsteinsäuren Kalk. Sie beobachteten auch, Weinsteinsäure. Frühere Erfahrungen und Ansichten über den Weinstein. daß viele Salpetersäure mit dem Weinstein wahren Salpeter bildet, und hier sagen sie, die Salpetersäure wirke auf die Basis des Weinstein, während sonst in ihrer Abhandlung nichts von einer Basis des Weinstein gesagt, sondern dieser immer als eine Säure betrachtet wird. In ihrer Arbeit von 1733 gaben sie an, in dem Weinstein sei schon etwas von einem erdigen Bestandtheile enthalten, aber nur sehr wenig im Vergleich zu der Säure; jener erdige Bestandtheil sei vielleicht an die fettige Materie, die sie auch im Weinstein annahmen, gebunden. — Später, 1764, bewies Marggraf, daß das Alkali, welches man aus dem Weinstein durch Verbrennen erhalten kann, darin schon präexistirt (vergl. Theil III, Seite 47). Marggraf hatte hier sein Augenmerk nur auf den alkalischen Bestandtheil des Weinstein gerichtet; er zerlegte ihn mit Kalk, ohne zu bestimmen, was sich hierbei mit dem Kalk vereinige. Dieses ermittelte Scheele, welcher 1769 den weinsteinsäuren Kalk mit Schwefelsäure zerlegte, und die Weinsteinsäure so isolirte.

Ich habe schon im I. Theile, Seite 256, erwähnt, daß Scheele's Arbeit zuerst nicht berücksichtigt wurde. Einige Angaben sagen aus, Scheele habe sie an Bergman mitgetheilt, der sie nicht beachtet habe, andere, die Untersuchung sei der Stockholmer Akademie vorgelegt worden, die sie aber für einerlei mit den Marggraf'schen Versuchen gehalten habe. 1770 wurde diese Entdeckung in einer unter Rezius' Namen erschienenen Abhandlung durch die Schriften der Stockholmer Akademie publicirt; aus dieser scheint hervorzugehen, es habe Scheele die Weinsteinsäure nur im flüssigen Zustande gekannt, und Rezius sie zuerst krystallisirt erhalten. — Wahrscheinlich ohne von diesen Untersuchungen Kenntniß zu haben, veröffentlichte auch G. F. Rouelle 1771, daß die Säure des Weinstein (dessen Alkaligehalt auch er schon früher erkannt hatte, vergl. Theil III, Seite 48) sich auf Kalk oder Bittererde übertragen lasse, und damit unlösliche Salze bilde, aus welchen man die Säure wieder abscheiden könne.

Die Eigenthümlichkeit der Weinsteinsäure wurde sogleich fast allgemein erkannt. — Monnet's Behauptung (1774), diese Säure sei nur veraltete Salzsäure, und der Weinstein eine Verbindung von Salzsäure, Laugensalz und einer schleimigen und öligen Erde, wurde nicht beachtet. Hermboldt hielt 1782 die Weinsteinsäure und die Essigsäure nicht für wesentlich

Entdeckung der Weinsteinsäure.

verschieden; nur seien der letzteren mehr ölige Theilchen, der ersteren hingegen gegen etwas Alkali beigemischt.

Neutrales weinsteinsaures Kali.

Das neutrale weinsteinsaure Kali ist seit dem 16. Jahrhundert bekannt; es wurde früher manchmal als Samech Paracelsi bezeichnet, nachher gewöhnlicher, nach der Bereitung aus Weinstein und Weinsteinsalz (kohlen-saurem Kali), als tartarus tartarisatus, oder auch als tartarus solubilis. Die Ansichten über den leichtlöslichen Weinstein waren lange Zeit sehr verworren, namentlich in der Beziehung, ob es mehrere Arten desselben gebe; so glaubten Einige, es gebe leichtlöslichen Weinstein mit Kali- oder mit Kalkgehalt, je nachdem man den Weinstein mit Kali oder mit Kalk neutralisirt habe. Erst um 1770 wurde es durch die Untersuchungen von Marggraf und G. J. Rouelle klar, daß auch der mit Kalk bereitete tartarus solubilis Kali zur Basis habe.

Tartarus boraxatus.

Daß der Weinstein auch durch Zusatz von Borax löslich werde, entdeckte Le Fèvre 1728; daß Boraxsäure auf den Weinstein eine ähnliche Wirkung ausübt, Laffone 1754. Beide Präparate wurden als tartarus boraxatus, das mit Zusatz von Borax bereitete auch als cremor tartarus solubilis bezeichnet. — Das letztere wurde für die Alchemisten dadurch interessant, daß es zu einer Verwandlung von unedlen Metallen in Gold brauchbar sein sollte. Dr. Constantini, ein Arzt zu Melle bei Trient, mischte 1755 eine Auflösung desselben mit Quecksilbersublimat, und hielt den nach einiger Zeit sich absetzenden glänzenden Körper für den mercurius philosophorum, da der Rauch der erhitzten Substanz Silber und Blei vergolde. Diese »Constantini'sche Vergoldung«, welche 1761 durch J. F. Meyer's »Alchymistische Briefe« bekannt wurde, machte damals vieles Aufsehen, indem die Alchemisten darin ein sicheres Zeugniß für die Wahrhaftigkeit ihrer Kunst zu haben glaubten. Gren hielt es noch für Mühe werth, zu zeigen, daß auf die angegebene Weise kein Gold gebildet werde.

Weinsteinsaures Natron-Kali.

Das weinsteinsaure Natron-Kali wurde um 1672 durch Pierre Seignette († 1719), einen Apotheker zu Rochelle, entdeckt, welcher zu jener Zeit es als ein sehr wirksames Heilmittel in mehreren Schrifften empfahl. Es wurde als Polychrest-Salz, Seignette-Salz, Rochelle-Salz bezeichnet; seine Darstellung blieb ein Geheimniß, bis derselbe Zufall sie kennen lehrte, welcher wahrscheinlich auch Seignette zu der Entdeckung jenes

Salzes geführt hatte. Auch dieser mag — in der Meinung, alle Alkaliarten, die durch Verbrennung von Pflanzen gewonnen sind, seien einerlei Art — Soda angewandt haben, um auflöselichen Weinstein zu verfertigen, und so jenes neue Salz erhalten haben. Boulduc berichtete 1731 an die Pariser Akademie, daß er über die Bereitung des Seignettesalzes vergeblich gearbeitet habe, bis er durch Grosse auf den richtigen Weg geleitet worden sei; dieser habe ihm ein bei der Bearbeitung von Soda erhaltenes Salz mitgetheilt, welches, obgleich krystallisirt, doch alkalische Eigenschaften gezeigt habe (kohlen-saures Natron); er habe versucht, ob dieses Alkali mit Weinstein einem tartarus solubilis gebe, und bei diesem Versuche wahres Seignettesalz erhalten. — Zu gleicher Zeit meldete Cl. J. Geoffroy an Sloane nach London (was in den Philosophical Transactions für 1735 publicirt wurde), Seignettesalz bestehe aus Weinstein und Alkali von Alicante (spanisch er Soda).

Weinsteinsaures  
Natron + Kali.

Als der Entdecker des Brechweinsteins wird fast allgemein Adrian Mynsicht genannt; was man in der neueren Zeit über eine frühere Bekanntschaft mit diesem Präparate, schon vor dem 17. Jahrhundert, behauptet hat, gründet sich auf eine irrige Deutung der Bezeichnungen sal tartari oder lixivium tartari, welche nie auf Weinstein oder Weinsteinlösung, sondern immer auf kohlen-saures Kali gehen. Mit dieser Substanz wurde der Antimonkalk, zur Reinigung, schon von dem 15. Jahrhundert an oft behandelt, aber einer Auflösung desselben in ungeglühtem Weinstein wird zuerst im 17. Jahrhundert erwähnt. Mynsicht's Thesaurus et armamentarium medico-chymicum (1631) enthält die Vorschrift, Weinstein mit Crocus metallorum absinthiacus (dem ausgelaugten Product von dem Röstten des Schwefelantimons mit Vermuthsalz) und Kummelwasser zu kochen, heiß zu filtriren und krystallisiren zu lassen. Glauber lehrte in seinen *Paravis novis philosophicis* (1648) die Darstellung aus Spießglanzblumen über: Spießglanzglas und Weinstein. Eine Menge von Vorschlägen zur Darstellung dieses Arzneimittels wurde später noch bekannt gemacht, wobei die verschiedenartigsten Antimonverbindungen angewandt wurden; ich kann auf eine Herzhählung derselben hier nicht eingehen. Die Bestandtheile des Brechweinsteins, und daß dieser ein Doppelsalz sei, lehrte Bergman in seiner *Dissertatio de tartaro antimonio* (1773) kennen; doch waren damals die verschiedenen Drydationsstufen des Antimons noch zu wenig unterschied-

Weinsteinsaures  
Antimonoxyd  
Kali.

den, als daß eine richtige Bestimmung derjenigen, welche im Brechweinstein enthalten ist, möglich gewesen wäre.

In der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts führte sich der Gebrauch noch mehrerer anderer Arzneimittel ein, welche durch die Einwirkung des Weinsteins auf metallische Substanzen dargestellt wurden. Es mag unter diesen hier nur der eisenhaltige Weinstein, Tartarus chalybeatus, genannt werden, dessen Darstellung schon Angelus Salá in seiner Tartarologia lehrte.

Berthollet gab 1782 an, eine Lösung von Weinstein zerlege sich unter Bildung von kohlensaurem Kali und einer beträchtlichen Quantität Del. — Daß Weinsäure, in Wasser gelöst und 6 Monate lang an einem warmen Orte aufbewahrt, sich in Essigsäure verwandle, gab Hermbstädt 1786 an.

Brenzweinsäure.

Die Untersuchung der Veränderungen der Weinsäure durch Schmelzen gehört der neueren Zeit an; in Beziehung auf die Brenzweinsäure hingegen haben wir einiger früheren Beobachtungen zu erwähnen. Schon Rayn und Lull, im 13. Jahrhundert, destillirte den Weinstein; in seinen Experimentis sagt er, man solle aus dem Weinstein durch starke Hitze alles Del austreiben. Auf das geistige (saure) Product, welches sich dabei bildet, schenkt man erst im 16. Jahrhundert geachtet zu haben, wo es als spiritus tartari, Weingeist, bezeichnet wurde; Paracelsus empfahl es in seinem Tractat von natürlichen Dingen als Heilmittel, und es blieb dann stets beachtet. Um eine reichlichere Ausbeute zu erhalten, setzte man auch wohl dem Weinstein noch andere Substanzen zu; so empfahl Ludovici 1676 in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher, den Weinstein mit der Hälfte seines Gewichtes an Zucker gemischt zu destilliren. — Becher erklärte in seiner Physica subterranea (1669), die Destillationsproducte des Weinsteinseien denen der essigsauren Salze sehr ähnlich; seine Angaben sind indeß un deutlich, als daß man daraus folgern könnte, er habe die Brenzweinsäure für identisch mit der Essigsäure gehalten. N. Lemery erklärte in seinem Cours de chymie (1675), bei der Destillation des Weinsteinse gehe ein Theil der Säure desselben mit über; er tabelt diejenigen, welche den Weingeist über kohlen-sauren Kalk rectificiren, und bemerkt, daß man auf diese Art nur das Phlegma erhalte und den eigentlichen Geist verliere. — Später wurde selten untersucht, welcher Art eigentlich die durch Destillation des Weinsteinse erhaltene Säure sei; Fourcroy und Vauquelin sagten

in ihrer sogleich zu erwähnenden Arbeit, Venel habe sie für Salpetersäure gehalten; Monnet glaubte in seinem *Traité sur la dissolution des métaux* (1775), sie sei Salzsäure. Die letztere Behauptung wurde sogleich durch Guyton de Morveau, Durande und Maret und durch Berthollet widerlegt; der Erstere betrachtete 1786, in dem von ihm bearbeiteten chemischen Theile der *Encyclopédie méthodique*, jene Säure als eine eigenthümliche, die sich von der Weinsäure dadurch unterscheidet, daß sie nicht krystallisirt und daß sie mit Kalk ein auflösliches Salz bilde; er nannte sie *acide tartareux empyreumatique*, welche Bezeichnung bei Aufstellung der systematischen Nomenclatur (1787) in *acide pyrotartareux* verändert wurde. — Fourcroy und Bauquelin behaupteten 1800, diese Säure sei unreine Essigsäure, was B. Rose d. J. 1807 widerlegte, welcher die Eigenthümlichkeit der brenzlichen Weinsäure, wie er sie nannte, darthat. Fourcroy und Bauquelin traten nun selbst dieser Ansicht bei. Rose machte bereits darauf aufmerksam, daß sich bei der Destillation des Weinsäure zwei verschiedene Säuren zu bilden scheinen.

Die Traubensäure wurde von einem Weinsäure-Fabrikanten, Kestner Mann in den Vogesen, entdeckt, und von John in Berlin zuerst wissenschaftlich untersucht und in seinem »Handwörterbuch der Chemie« 1819 als Säure aus den Vogesen« beschrieben. Zunächst (1826) untersuchten sie Gay-Lussac und Walchner; Ersterer fand, daß sie fast gleiche Sättigungscapacität wie die Weinsäure habe. L. Gmelin legte ihr 1829 den jetzt gebräuchlichen Namen Traubensäure bei. Daß diese Säure dieselbe Zusammensetzung wie die Weinsäure hat und doch von ihr verschieden ist, fand Berzelius 1830; es gab diese Erkenntniß die nächste Veranlassung zur Aufstellung der Classe von Verbindungen, welche als isomere bezeichnet werden (vergl. Theil II, Seite 410 f.).

In Beziehung auf die frühere Kenntniß der Säure in dem Sauerklee weiß ich nur anzuführen, daß die hier sich zeigende Säure anfänglich mit Essigsäure, und das Salz, welches die sie enthaltenden Pflanzen geben, lange mit Weinsäure verwechselt wurden. Auf das Erstere deuten die Be-

traubensäure.  
Frühere Erfahrungen  
über das  
Sauerkleesalz.

Drallsäure.  
Frühere Erfahrungen  
über das  
Sauerkeesalz.

nennungen der Pflanzen hin, welche saures Klee-saures Kali enthalten (*acetosa*, *acetosella*, welches Wortes letzter Theil sich in dem französischen *oseille* wieder findet); das Andere geht aus den Behauptungen der Chemiker seit dem Anfang des 17. Jahrhunderts hervor. So sagt *Angelus Sala* zu dieser Zeit in seiner *Tartarologia*, ein sehr saurer Weinstein könne aus dem Saft des Sauerampfers (*acetosa*) bereitet werden, indem man denselben mit Eiweiß kläre, filtrire und krystallisiren lasse. Später wird dieses Salzes öfter erwähnt; so in den Pariser Memoiren für 1668 von *Duclos*, welcher damals viel über die Zerlegung von Pflanzen arbeitete, 1675 von *M. Lemeray* in seinem *Cours de chymie*, u. A., welche indeß wenig mehr anzugeben wußten, als daß es ein wesentliches Pflanzensalz sei. *L. Lemeray* sagte 1721 in einer Abhandlung über die Analyse der Pflanzen, aus dem Sauerklee lasse sich ein wesentliches Pflanzensalz ausziehen, welches dem Weinstein vollkommen ähnlich sei; *Boerhave* erinnerte 1732 in den *Elementis chemiae* seine Zuhörer daran, daß er ihnen jährlich das Salz aus dem Sauerampfer, welches dem Weinstein so sehr ähnlich sei, bereitet habe, und er beschrieb in dem II. Theile dieses Lehrbuches, wo er die chemischen Operationen abhandelt, die Darstellung dieses Salzes ausführlich.

Einer genaueren chemischen Untersuchung unterwarf diese Substanz zuerst *Fr. P. Savary*, dessen *Dissertatio de sale acetosellae* 1773 erschien, aber wenig bekannt wurde. Er bestätigte den Alkaligehalt derselben, welchen vorher schon *Marggraf* (1764; vergl. Theil III, Seite 47 f.) erwiesen hatte; er unterwarf das Sauerkeesalz der Destillation, und stellte das neutrale und das vierfach oxalsaure Kali (durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu der Auflösung des Sauerkeesalzes und krystallisiren lassen) dar. Seine Untersuchungen zeigten, daß hier ein Alkali mit einer Säure verbunden sei, aber die Natur der letzteren blieb unbestimmt. Die Eigenthümlichkeit derselben zeigte 1779 *Wiegleb*; er beschrieb die Reactionen derselben, und machte namentlich darauf aufmerksam, daß sie kalkhaltiges Wasser trübt. — Schon 1776 hatte *Scheele* durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker eine eigenthümliche Säure erhalten, welche *Bergman* genauer studirte und in seiner *Dissertatio de acido sacchari* (1776) beschrieb. Es wurde zwar weder hier, noch bei der späteren Herausgabe dieser Arbeit in *Bergman's* gesammelten Schriften, *Scheele* als der Entdecker genannt, aber schon seine Zeitgenossen bezeichneten diesen als solchen, und *Gahn*, welcher mit *Bergman* wie mit *Scheele* genau bekannt war,

Entdeckung der  
Drallsäure.

versicherte 1812 an Thomson, daß dem wirklich so sei. Bergman gab an, die krystallisirte Säure liefere bei der Destillation Gas, welches zur Hälfte aus Luftsäure, zur Hälfte aus einer entzündlichen und mit blauer Farbe brennenden Luftart bestehe; er bemerkte auch, daß sich ein Theil der Säure sublimirt. Er führte noch an, daß diese Säure sich aus allen zuckerartigen Substanzen, aus Mehl, Gummi und anderen vegetabilischen Stoffen, mittelst Salpetersäure, darstellen lasse.

Entdeckung der  
Dralsäure.

Macquer verglich in seinem Dictionnaire de chymie, 1778, die krystallisirte Zuckersäure mit dem Sauerkleeßalz. Diese Vergleichung beruhte indes nicht auf der Erkenntniß der Identität der ersteren mit der Säure in dem letzteren. Zuckersäure und Kleeßäure wurden als zwei verschiedene Substanzen betrachtet, und Bergman gab in seiner Untersuchung de attractio-nibus electivis (1783) für jede eine besondere Verwandtschaftstabelle. Die Identität beider Säuren wurde durch Scheele 1784 dargethan. Zugleich zeigte er, daß in der Rhabarberwurzel oxalsaurer Kalk enthalten ist (das Salz in dieser Wurzel war schon früher wahrgenommen, und von Model 1774 irrthümlich für schwefelsauren Kalk gehalten worden); 1785 gab er an, wie oxalsaurer Kalk in Gewächsen zu erkennen sei, und 1786 machte er viele Pflanzen namhaft, in welchen dieses Salz (calx saccharata) enthalten sei. —

Hinsichtlich der Entstehung der Zuckersäure hatten mehrere Chemiker (Bergman 1776, Macquer 1778 u. A.) zuerst geglaubt, sie sei in dem Zucker schon fertig gebildet enthalten, und darin mit Phlogiston oder mit einem öligen Bestandtheile verbunden, welcher durch die Salpetersäure zerstört werde. Andere (z. B. Wiegleb 1784) hatten die Zuckersäure für eine durch vegetabilische Stoffe oder durch die Aufnahme von Phlogiston abge-leitete Salpetersäure gehalten. Die letztere Ansicht war nicht mehr zu hal-ten, sobald die Identität der Zuckersäure und der Dralsäure nachgewiesen war. Die Antiphlogistiker glaubten zuerst, diese Säure entstehe aus dem Zucker einfach dadurch, daß dieser Sauerstoff aufnehme (vergl. Seite 267). — Die Dralsäure wurde lange für eine dreifach zusammengesetzte Substanz gehalten; Berzelius, welcher 1814 zuerst das atomistische Verhältniß ken-nte, lehrte, in welchem hier Kohlenstoff und Sauerstoff vereinigt sind, war damals noch der Ansicht, ein geringer Gehalt an Wasserstoff, welchen ihm die Analyse ergab, gehöre wesentlich zu der Constitution jener Säure, wie sie in den wasserfreien Salzen enthalten sei. Daß diese keinen Wasserstoff enthalten, nahm zuerst Dulong 1815 an; als die näheren Bestandtheile

Ansichten über  
ihre Constitution.

Oxalsäure.  
Ansichten über ihre  
Constitution.

der wasserfreien oxalsauren Salze betrachtete er Kohlensäure und ein Metall (vergl. Theil III, Seite 21). Döbereiner zeigte 1816, daß in den wasserfreien oxalsauren Salzen kein Wasserstoff enthalten ist; er betrachtete die Säure, welche in diesen Salzen sich befindet, als aus Kohlensäure und Kohlenoxyd nach gleichen Mischungsgewichten zusammengesetzt. Die Abwesenheit des Wasserstoffs bewies endlich, 1821, noch bestimmter Berzelius.

Ueber die Anwendung der Oxalsäure als Reagens auf Kalk vergl. Seite 48. — Daß sich an die Untersuchung der Verbindungen von Oxalsäure und Kali die erste hauptsächlichste Beweisführung für das Statthaben der multiplen Proportionen knüpfte, wurde schon im II. Theile, Seite 373, erwähnt.

Zuckersäure.

Nach der Entdeckung, daß die aus Zucker durch Salpetersäure sich bildende Säure mit der in dem Sauerkleeatz vorkommenden identisch ist, wurde diese Säure immer seltener als Zuckersäure, gewöhnlicher als Oxal- oder Kleeensäure bezeichnet. Die Benennung Zuckersäure legte dagegen Hefß 1837 einer anderen Säure bei, welche sich bei der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Zucker neben der Oxalsäure bildet. Daß hier noch eine andere Säure entsteht, hatte schon Scheele 1785 entdeckt, und diese für Aepfelsäure gehalten; Trommsdorff hatte dieselbe 1830 von der Aepfelsäure abweichend gefunden; Guerin-Barry hatte 1832 dasselbe behauptet und 1833 diese Säure als *acide oxalhydrique* benannt, weil sie als aus Oxalsäure und Wasserstoff bestehend angesehen werden könne; Erdmann hatte sie 1836 für isomer mit der Weinsäure gehalten und *Metaweinsäure* genannt.

Als gefunden worden war, daß Salpetersäure mit Zucker eine eigenthümliche Säure bildet, versuchte man bald, auch andere Substanzen auf diese Art zu behandeln. Von den organischen Säuren, die zunächst nach der Kleeensäure als die Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen erkannt wurden, wollen wir hier der Schleimsäure, der Kamphorsäure und der Korksäure erwähnen.

Schleimsäure.

Scheele publicirte in den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1780 eine Untersuchung des Milchzuckers, worin er auch die Einwirkung

der Salpetersäure auf diese Substanz beschreibt; er fand, daß sich dabei Schleimsäure. Zucker- (Kleefäure) und ein weißes schwerlösliches Pulver bilden, welches letztere er als eine eigenthümliche Säure erkannte. Er bezeichnete dieselbe als *acidum sacchari lactis* oder *acidum galactosaccharinum* (im Französischen wurde sie hiernach *acide saccho-lactique* oder abgekürzt *sacclactique* genannt). — Ehe Scheele's Entdeckung in Deutschland bekannt wurde, veröffentlichte auch Hermbstädt (1782) eine Untersuchung des Milchzuckers; auch er fand als Resultate der Einwirkung der Salpetersäure Zucker- und einen schwerlöslichen Körper, hielt aber diesen letzteren, welchen er kalkhaltig erhielt, für zuckerfauren Kalk. Milchzucker, meinte er, sei ein Salz, welches aus Zuckersäure, Kalkerde und Phlogiston bestehe; ein Theil der Säure sei mit Kalk zu dem schwerlöslichen Körper, der größere Theil aber mit Phlogiston zu einer zuckerähnlichen Substanz verbunden; Salpetersäure zerlege die letztere Substanz, und scheide den ersteren Körper aus. — Hermbstädt vertheidigte noch nach dem Bekanntwerden von Scheele's Arbeit (1784) diese Ansicht, ohne übrigens die Zustimmung der Chemiker zu erhalten. — Scheele fand 1785, daß auch Traganthgummi mit Salpetersäure solche Milchzuckersäure giebt; Fourcroy nannte dieselbe, weil sie überhaupt aus Pflanzenschleimen dargestellt werden könne, Schleimsäure (*acide muqueux*).

Scheele hatte schon 1780, und Hermbstädt 1784, die Bildung Brenzschleimsäure. eines sauren Sublimats bei der trocknen Destillation der Schleimsäure wahrgenommen, und Ersterer verglich ihn dem Geruche nach mit einer Mischung von Bernstein- und Benzoesäure. Trommsdorff behauptete 1808, bei der Destillation von Schleimsäure bilde sich Essigsäure und brenzliche Weinsäure, und zugleich sublimire Bernsteinsäure (er zeigte damals auch, daß die Schleimsäure keinen Stickstoff enthalte, was bisher meistens angenommen worden war). Die Eigenthümlichkeit der Brenzschleimsäure erwies Bouton-Labillardière 1818.

Schon Libavius spricht in seiner *Alchymia* (1595) von der Auf- Kampfersäure. lösung des Kamphers \*) in Salpetersäure. Um *oleum caphurae* (statt

\*) Des Kamphers soll zuerst Aetius, gegen das Ende des 5. Jahrhunderts, erwähnen. Lange Zeit waren die Ansichten über den Ursprung und die Natur desselben sehr irrig. Noch Agricola hielt ihn in seiner Abhandlung de

Kampfer säure.

camphorae) zu bereiten, giebt er unter anderen folgende Vorschrift: Nonnulli affundunt (caphurae) aquam fortem, et in arena calida modice calefiunt, donec solvatur, et innatet caphura, separatur destillatione per retortam congruo calore. Separatur perfunditum vini spiritu vel aceto. Digeritur in balneo. Tandem destillatur. Solet autem hoc tandem iterum coire. Pro forti aqua interdum acetum destillatum aut vini alcohol sumitur, et post digestionem in fimo fit destillatio. Daß der Kampher in diesem Präparat, welches oft als Libav's Kampheröl bezeichnet wurde, unverändert durch die Salpetersäure aufgelöst sei, bewies schon N. L. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) durch die Beobachtung, daß Wasser den Kampher unverändert wieder daraus abscheide. — Kofegarten, dessen Dissertatio de camphora et partibus quae eam constitunt 1785 erschien, versuchte den Kampher durch wiederholte Behandlung mit Salpetersäure möglichst zu dephlogistisiren, und erhielt so eine Säure, welche er zwar der Dralsäure ähnlich fand, aber doch für eine eigenthümliche hielt. Dörffurt erklärte in seiner »Abhandlung über den Kampher« (1793) diese Säure für Benzoësäure; Bouillon-Lagrange\*), welcher diesen Gegenstand 1797 gemeinschaftlich mit Bauquelin bearbeitete, hielt sie indeß für eigenthümlich, und dies bewies auch Bucholz 1809.

Kork säure.

Die Korksäure entdeckte Brugnatelli 1787; den damaligen Ansichten gemäß glaubte er, sie präexistire schon im Kork und dieser bestehe aus jezt

---

natura eorum quae effluunt ex terra für ein sublimirtes Erdharz; er sah bei Reggio entspringen warme Quellen, deren Wasser nach Kampher riecht: olent enim praestantissimum bitumen, quod ardore ignis sublevatum camphoram Arabes appellant. Dieselbe Ansicht spricht er in seiner Schrift de natura fossilium aus: Daß der Kampher von derselben Art sei, wie Erdharz und Erdöl, sei höchst wahrscheinlich, und aus solchen Naturproducten werde auch wohl der Kampher durch Sublimation erhalten; der Behauptung Giniger, daß derselbe eine Art Harz oder Gummi eines Baumes sei, widersprechen die Nachrichten, daß zu seiner Darstellung Wärme angewandt werde, denn mittelst dieser ziehe man nicht aus den Pflanzen die edlen Bestandtheile, sondern aus den Fossilien. — Daß der Kampher sich in starker Schwefelsäure mit bräunlichrother Farbe auflöst, bemerkte Boyle, in einem Anhang zu seinen Experiments and Observations made upon the icy Noctilua (1681). —

\*) G. J. B. Bouillon-Lagrange, 1764 geboren, wurde 1786 Apotheker zu Paris. Fourcroy übertrug ihm 1788 einen Theil seiner Vorlesungen an

eigenthümlichen Säure, Phlogiston und sehr weniger Erde, welche letztere Bestandtheile, unter Ausscheidung der Korksäure, durch Salpetersäure entfernt werden können. Die Eigenthümlichkeit dieser Säure wurde zunächst durch Bouillon-Lagrange 1797 bestätigt, welcher auch die Sublimirbarkeit derselben entdeckte.

Korksäure.

Früher schon, ehe man solche organische Säuren mittelst Salpetersäure herzustellen gelernt hatte, waren einige andere durch die trockne Destillation organischer Substanzen bereitet worden. Dahin gehören namentlich die Benzoes- und die Bernsteinssäure.

Die trockne Destillation des Benzoescharzes wurde schon in dem 16. <sup>Benzoesäure.</sup> Jahrhundert versucht; die Aussagen jener Zeit erwähnen eines butterartigen Körpers, welcher dabei übergehe, aber sie sind zu unbestimmt, als daß sich entscheiden ließe, ob jene Bezeichnung auf die in der Wärme dem Fett gleichende Benzoesäure, oder auf das bei der Destillation übergehende Del, oder auf beides zusammen geht. Hieronymus Rosello, welcher unter dem Namen Alexius Pedemontanus 1557 ein Werk de secretis veröffentlichte, erwähnt darin schon der Benzoesbutter. Libavius beschreibt in seiner Alchymia (1595), wie Laser vel Benzoin zur Erlangung eines solchen Deles destillirt werde; bei schwächerem Feuer gehe Wasser, bei etwas stärkerem Del über, ultimo exit instar mannae, gummi. Vigenère\*), dessen Traité du feu et du sel erst nach dem Tode des Verfassers (1608) erschienen, erwähnt darin deutlicher der krystallinisch sublimirten Benzoesäure;

dem Athenäum. Später wurde er Feldapotheker Napoleon's, dann Professor und endlich Director an der Ecole de pharmacie. Er starb 1844. — Seine ersten Schriften betrafen hauptsächlich die Pharmacie; 1796 — 1797 erschien »Vollständige Apothekerwissenschaft, aus dem Französischen übersetzt« (4 Bde.); 1802 sein Manuel du Pharmaciens (deutsche Uebersetzung 1802). Sein Manuel d'un cours de chimie erschien 1799 (2 Theile; deutsche Uebersetzung 1801 — 1803); sein Tableau réunissant les propriétés physiques et chimiques des corps 1799.

\*) Blaise de Vigenère war 1522 zu St. Pourçain im Bourbonnais geboren; er war Secretair bei mehreren hohen Personen, dem Ritter Bayard, dem Herzog von Nevers und Heinrich III. von Frankreich; er starb zu Paris 1596.

Benzoësäure.

man soll zerkleinertes Benzoëharz mit Weingeist in eine Retorte thun, und diesen bei gelindem Feuer überziehen; puis augmentant le feu par ses degrez, apparoiſtront infinies petites aiguilles et filamens, telles qu'ès dissolutions de plomb et de l'argent viv; diese Nadeln solle man bald herausnehmen, weil sie sonst (bei zunehmender Hitze) wie Markfett (moëlle) schmelzen. Zu derselben Zeit lehrte Turquet de Mayerne in seiner Pharmacopoea die Benzoëblumen aus Benzoëharz entweder mit einem Zusatz von Sand in einer Glasretorte, oder ohne diesen Zusatz in einem irdenen Gefäße, auf welches ein Hut von Fließpapier gebunden werden soll, zu sublimiren. Auf nassem Wege stellte die Säure aus dem Benzoëharz zuerst Ehrenfried Hagedorn, Arzt zu Görlitz, dar; wie er in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher 1671 berichtet, hatte er das Harz in Weingeist gelöst und mit Wasser niedergeschlagen, um das damals als Cosmeticum beliebte Magisterium benzoës (sonst auch lac virginis genannt; vergl. Seite 342) darzustellen; aus der abgessenen wässerig-spirituösen Flüssigkeit krystallisirte nach einiger Zeit ein Salz, was er nach Geschmack und Geruch mit den Benzoëblumen identisch fand. — Daß die Benzoëblumen saurer Natur sind, bemerkte schon N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675; les fleurs de benjoin ont une acidité fort agréable); deutlicher ging dies aus den Versuchen von Scheele hervor (welcher in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1775 die Benzoësäure aus dem Harze mittelst Kalkwasser auszuziehen und dann durch Salzsäure abzuscheiden lehrte), und bestimmt erwies es Lichtenstein 1782.

Auf das Vorkommen der Benzoësäure in anderen Substanzen, als dem Benzoëharze, wurde schon von dem Anfange des vorigen Jahrhunderts an geachtet. J. E. Lehmann berichtete 1709 in seiner Dissertatio de balsamo peruviano, bei der Zerlegung desselben Blumen erhalten zu haben, welche sich den Benzoëblumen ähnlich verhielten. — H. M. Rouelle hatte schon 1776 behauptet, daß in dem Harn der Kälbe und Kameele ein den Benzoëblumen analoges Salz enthalten sei; Scheele gab 1785 an, aus dem seifenhaften Auszuge des Harns (wie er den Extract nannte, welchen er durch Behandlung von abgedampftem Harn mit Weingeist dargestellt hatte) mittelst Salpetersäure einen Körper erhalten zu haben, welcher in jeder Beziehung mit der Benzoësäure übereingekommen sei, und Fourcroy und Bauquelin suchten 1797 zu zeigen, daß der Harn der grasfressenden Vierfüßler Benzoësäure enthalte. Dies wurde allgemein angenommen, bis

Liebig 1829 zeigte, daß hier eine stickstoffhaltige Säure mit Benzoesäure verwechselt worden war; er unterschied damals die Hippursäure von der Benzoesäure.

Agricola spricht bereits in seiner Abhandlung *de natura fossilium* (1550) von der salzartigen Substanz, welche durch Destillation des Bernsteins erhalten werden kann. Von dem letzteren Körper, welcher von den Arabern auch mit dem persischen Namen *carabe* bezeichnet werde (diese Benennung kommt auch oft noch bei späteren, namentlich französischen Schriftstellern vor), sagt er, er sei sicher ein Erdharz; dieses beweise Mehreres, *indicat etiam artificiosa illa coquendi ratio* (die Destillation), *qua vertitur partim in oleum sui coloris; partim in bitumen nigrum, quod attritu fit porpureum, quodque adeo simile est in Judaea nato* (dem Judenpech oder Asphalt), *ut ab eo distingui non possit; partim in cinerem nigrum; partim denique in candidum quiddam et tenue, quod similitudinem quandam gerit speciemque salis.* Libavius sagt über diesen Gegenstand in seiner *Alchymia* (1595): *Flos succini: mistis silicibus, spiritibusque humidis abstractis, flos elevatur;* und wo er von der Bereitung des Bernsteinsalzes spricht: *summo alembici sal crystalli instar adhaeret.* Auch Desmaults Eroll erwähnt in seiner *Basilica chymica* (1608) des Bernsteinsalzes, und allen Späteren ist es wohl bekannt.

Bernsteinsäure.

Die früheren Ansichten über diesen Körper waren sich sehr widersprechend. Mehrere Chemiker glaubten, er sei ein flüchtiges Alkali, welches ja aus vielen organischen Körpern durch die Hitze ausgetrieben werde; so namentlich Glauber in seinem *Traité de chymie* (1663). Andere meinten, jene Substanz sei vorzugsweise schwefelhaltig; so z. B. Willis in seiner *Pharmaceutice rationalis* (1675). Doch erkannte schon N. Lemeroy die Natur derselben richtig; in seinem *Cours de chymie* (1675) sagt er: *J'ay reconnu que ce sel est acide, et semblable à celui des plantes, qu'on appelle essentiel.* Daß das Bernsteinsalz eine Säure sei, bewiesen dann auch Barhusen in seiner *Pyrosophia* (1696), Boulduc (1699 vor der Pariser Akademie) und Boerhave in seinen *Elementis chemiae* (1732). Dr. Lestere (etwas inconsequent, vergl. Seite 348) meinte sogar, das Bernsteinsalz könne man wohl das einzige feste saure Salz (Säure) nennen, da der Weinstein zwar auch fest und sauer, aber für ein Salz doch fast zu unlöslich in Wasser sei.

## Bernsteinsäure.

Die Nachfolger Lemery's stimmten diesem indeß nicht darin bei, das Bernstein Salz für eine ähnliche Säure, wie die vegetabilischen, zu halten. Fr. Hoffmann — welcher in seiner Sammlung *observationum physico-chymicarum selectiorum* (1722) die Ansicht aussprach, der Bernstein könne wohl einen solchen Ursprung haben, daß Steinöl in vitriolischen Gänge eingedrungen, und durch die hier vorgesundene Säure zu einem Harz verdickt worden sei — deutete darauf hin, das Bernsteinsalz möge wohl im Wesentlichen Vitriolsäure sein; dasselbe behauptete Neumann in seiner *Chymia medica dogmatico-experimentalis*. Bourdelin behauptete dagegen in den Memoiren der Pariser Akademie für 1742, das Bernsteinsalz enthalte Salzsäure, denn mit (unreinem) Salpeter verpufft gebe es regenerirtes Kochsalz, Schwefelsäure entwickle hieraus Salzsäure, und die Auflösung präcipitire die Quecksilber- und Silberlösung. Wie Pott anführt, gab es damals noch Andere, welche die Säure des Bernsteinsalzes für Salpetersäure hielten; er selbst aber zeigte in den Schriften der Berliner Akademie für 1753, daß alle diese Ansichten irrig seien, und daß die Bernsteinsäure eine eigenthümliche sei, welche am meisten Analogie mit den Pflanzensäuren habe. Es bestätigten dies die ausführlicheren Untersuchungen, welche J. G. Stöckar von Neuforn aus Schaffhausen 1760 in seiner *Dissertatio de succino* veröffentlichte. Sofort hielt man die Bernsteinsäure für einen der näheren Bestandtheile des Bernsteins, welchen Bergman in seiner *Sciagraphia* (1782) als *petroleum acido succini adunatum* definierte.

## Ameisensäure.

Schon im 16. Jahrhundert hatte Brunfels, im Anfange des 17. Bauhin u. A. wahrgenommen, daß aus den Ameisenhaufen ein saurer Dunst aufsteigt, und daß blaue Pflanzenfarben darin roth werden. Die Säure, welche diese Erscheinungen hervorbringt, gewann zuerst durch Destillation der Engländer John Bray, dessen Versuche in den *Philosophical Transactions* für 1670 beschrieben sind; er verglich diese Säure bereits mit dem Essig, und fand, daß sie mit Blei eine Art Bleizucker und mit Eisen eine adstringirend schmeckende Flüssigkeit bilde. (Um dieselbe Zeit soll ein Deutscher, Samuel Fischer, die Ameisensäure durch Destillation hergestellt haben; genauere Auskunft über diese Angabe habe ich mit nicht

schaffen können). *Wray's* Beobachtungen wurden bestätigt durch *Urban Meißensäure*. *Härne*, dessen *Acta et tentamina chymica in laboratorio Holmiensi peracta* (1712) eine Abhandlung über diesen Gegenstand enthalten; *Härne* zügte den sauren Charakter der durch Destillation der Ameisen zu erhaltenden Flüssigkeit auch dadurch, daß sie aus Schwefelleber Schwefel niederschlage. Auch *Homburg* sagt in einer Abhandlung über die Säure im Blut und in den übrigen Theilen der Thiere (in den *Pariser Memoiren* für 1712), kein Thier gebe bei der Destillation so viel Säure, als die Ameisen; er habe bei der Destillation eine so starke Säure erhalten, daß sie wie Weinessig geschmeckt habe. *Marggraf* veröffentlichte eine Untersuchung der Ameisensäure in den *Schriften der Berliner Akademie* für 1749; er ermittelte, daß sie salpetersaures Silber, Blei oder Quecksilber und salzsauren Kalk nicht fälle, und also weder *Bitriol-* noch *Salzsäure* sein könne; den *Silberkalk* löse sie auf, mit *Quecksilberkalk* digerirt reducire sie diesen. Verschiedene ameisensaure Salze stellte er dar, und schloß, diese Säure sei der *Essigsäure* zwar sehr ähnlich, aber doch in manchen Stücken davon verschieden. Die Ameisensäure wurde nun meist als eine eigenthümliche anerkannt, besonders nachdem *Arvidson* und *Dehrn* in einer *Dissertatio de acido formicarum* (1777) sie und ihre Salze genauer untersucht hatten. Andere Chemiker, namentlich *Fourcroy* und *Vauquelin* 1802, behaupteten, die Ameisensäure sei nur ein Gemisch aus *Essigsäure* und *Kepfelsäure*, was *Zuercher* 1805 und *Gehlen*\*) 1812 widerlegten.

Die künstliche Bildung von Ameisensäure aus anderen organischen

\*) *Abolp* *Ferdinand Gehlen* war geboren zu *Bütow* in *Pommern* 1775. Er bestimmte sich dem *Apothekerstande*, und studirte längere Zeit in *Königsberg*, wo er als *Doctor der Medicin* promovirte. Von da ging er nach *Berlin*, wo er einige Zeit unter *Klaproth* arbeitete, und habilitirte sich dann als *Lehrer der Chemie* in *Halle*. 1807 folgte er einem Rufe als *Mitglied der Akademie* nach *München*, wo er 1815 an einer Vergiftung durch *Arsenikwasserstoffgas* starb. — Er war *Herausgeber* des »neuen allgemeinen Journals der Chemie« (1803 bis 1805; 6 Bde.) und des »*Journal* für die Chemie und Physik« (1806 bis 1810; 9 Bände), einzelner Jahrgänge des *Berlinischen Jahrbuchs der Pharmacie*, und des ersten Bandes des *Repertoriums für die Pharmacie*, welches *Buchner* seitdem fortsetzte. Von ihm erschien u. a. eine »*Faßliche Anleitung zu der Erzeugung und Gewinnung des Salpeters*« (1812; zweite Auflage 1815); 1806 eine Uebersetzung von *Berthollet's Elémens de l'art de teindre*; und 1815 überlegte er *Berzelius' Versuch*, — ein *System der Mineralogie* zu begründen.

Ameisensäure.

Substanzen war schon im vorigen Jahrhundert mehrmals ausgeführt worden, aber die entstehende Säure hatte man immer für Essigsäure gehalten. Scheele berichtete in seiner Untersuchung des Braunsteins (1774), dieser Körper gebe mit Zucker oder Gummi und Schwefelsäure erwärmt zur Entwicklung eines stechenden Dunstes Anlaß, welcher in einer Vorlage aufzufangen sich als wahrer Essig erweise; durch Erhitzen von Schwefelsäure, Zucker und Braunstein könne man reine Essigsäure darstellen. Von der Einwirkung der Weinsäure auf den Braunstein sagte Scheele hier nur, es finde dabei ein starkes Aufbrausen Statt; Weistrumb gab aber in seinen »Physikalisch-chemischen Abhandlungen« (1785) an, aus Weinsäure könne man durch Dephlogistisirung mit Braunstein Essigsäure scheiden. Daß sich hier Ameisensäure bildet, entdeckte Döbereiner 1822, und gab Anweisung, wie diese Säure künstlich zu erhalten sei.

Milchsäure.

Scheele entdeckte in der sauer gewordenen Milch eine besondere Säure, welche als *acidum lactis* oder *galacticum*, Milchsäure, bezeichnet wurde; er beschrieb ihre Eigenschaften in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1780. Diese Säure wurde von Anfang an häufig als mit andern Säuren nahe übereinkommend betrachtet; Scheele machte sogleich auf ihre große Ähnlichkeit mit der Essigsäure aufmerksam; später, nach der Entdeckung der Apfelsäure, hielt er die Milchsäure für mit dieser nahe übereinstimmend, und nur die Eigenschaften des Kalksalzes seien bei beiden verschieden. Die Eigenthümlichkeit der Milchsäure wurde jedoch anerkannt, bis Bouillon-Lagrange 1804 und Fourcroy und Vauquelin 1806 behaupteten, sie sei nur Essigsäure, welche mit thierischer Materie verbunden sei. Es wurde dies von vielen Chemikern angenommen, von andern bestritten. Berzelius vertheidigte die Eigenthümlichkeit der Milchsäure, welche er 1808 in der Flüssigkeit der Muskeln entdeckte und später (1811) in noch mehreren thierischen Flüssigkeiten nachwies; 1822 neigte zwar auch er zu der Ansicht hin, die Milchsäure sei eine Verbindung von Essigsäure und thierischer Materie, 1827 aber sprach er sich gegen L. Gmelin dafür aus, die Milchsäure sei für eine eigenthümliche Säure zu halten, wenn auch als ihre näheren Bestandtheile Essigsäure und thierischer Stoff erwiesen werden sollten, da ja der letztere jedenfalls mit der ersteren in die Zusammensetzung der milchsauren Salze eingehe. Daß die Milchsäure eine besondere Säure sei, zeigte die Analyse derselben von Mitscherlich und Liebig.

(1832); ein damit übereinstimmendes Resultat erhielten Pelouze und Gay-Lussac 1833, welche auch die Identität zwischen der Milchsäure und der sogenannten Nancyssäure bestätigten. Braconnot zu Nancy hatte nämlich 1813, wo die Existenz einer eigenthümlichen Milchsäure von vielen Chemikern als widerlegt betrachtet wurde, bemerkt, daß Reis mit Wasser, Dunkelrübensaft und ähnliche Körper unter Bildung einer besonderen Säure sauer werden, welche er nach seinem Wohnort als *acide nanceique* bezeichnete; daß diese Säure Milchsäure sei, erkannte A. Vogel in München 1818.

Milchsäure.

Ueber die Säure des Citronensaftes, auf welche man schon sehr frühe ehen mußte, ist mir erst aus dem 13. Jahrhundert eine Erwähnung von Seiten eines Chemikers bekannt; Vincentius Bellouacensis sagt in dem *Speculum naturale: Solutiva corporum multa sunt, ut aqua limonum, vel pomorum citrinorum, quae dicuntur melangoli, vel arangii, distillata per filtrum.* In ähnlicher Weise, die Säure auch nur nach ihrer aufwärtigen Wirkung betrachtend, sagt auch noch Boerhave in seinen *Elementis chemiae* (1732), es gebe sehr starke vegetabilische Säuren, quum *sucus recens aurantii, citrei limonii, plumbum, stannum, cuprum, ferrum dissolvat, satisque fortiter calcinare queat, aequae quam fossilia solida.* — Die Citronensäure wurde mit anderen vegetabilischen Säuren verwechselt; N. Lemeroy hielt sie für Weinstein, und meinte, bei der Bereitung des *Extrait de Mars aperitif* aus Eisenrost, Wasser, Most und Citronensaft wirken *les sucres tartareux du raisin et des limons*; Stahl hielt sie für Essigsäure. Daß sie hiervon verschieden sei, zeigte Kæhlig in dem *Schriften der Stockholmer Akademie* für 1776; er gab hier eine Untersuchung der Säuren in den Tamarinden und in dem Citronensaft; von beiden stellte er das Kalksalz dar, und schied aus dem mit Tamarinden bezaugtem durch Schwefelsäure eine krystallisirbare Säure, die er als identisch mit der Weinsäure betrachtete; die Säure aus dem Citronensaft isolirte er nicht, gab aber an, sie unterscheide sich von der Weinsäure dadurch, daß sie nicht ein im Wasser schwerlösliches Kalisalz bilde, und von der Essigsäure darin, daß ihr Bleisalz in Wasser unlöslich sei. Die krystallisirte Citronensäure und ihre Darstellung beschrieb zuerst Scheele 1784.

Citronensäure.

Den Saft von sauren Birnen betrachtete bereits Geber (vergl. Seite 31) als eine Säure oder auflösende Flüssigkeit. Der auflösenden Kraft,

Schwefelsäure.

## Aepfelsäure.

welche der Aepfelsaft auf Metalle hat, bediente man sich schon im 16. Jahrhundert zur Darstellung von Arzneimitteln; Libavius beschreibt in seiner Alchymia (1595) die Methode, Extracte zu bereiten, indem man die zu extrahirenden Körper in ausgehöhlte Aepfel bringe, und die Tinctura Martis pomata ist seit jener Zeit bekannt. Libavius spricht auch in der angeführten Schrift von dem Saft, welchen die »baccae ericae bacciferae (Mehlsbeeren vocant Germani)« geben; succus evadit ruber, et acidum quid sapit. — Daß der Aepfelsaft mit Natron ein eigenthümliches Salz bilde, berichtete Donald Monro in den Philosophical Transactions für 1767. Scheele zeigte 1785, daß der Saft der Rauchbeeren (*ribes grossularia*) neben Citronensäure eine andere Säure enthalte, welche ein im Wasser lösliches Kalksalz, als die erstere Säure, bilde, und welche sich in dem Saft der sauren Aepfel reichlich finde, weshalb er sie Aepfelsäure nannte. Er zeigte ihren Unterschied von der Citronensäure, und bestimmte für viele Pflanzen, ob sie eine oder beide Säuren enthalten. — Zunächst untersuchte sie vorzüglich Bauquelin (vergl. Theil I, Seite 353), dessen Beobachtungen wesentlich dazu beitrugen, die Eigenthümlichkeit der Aepfelsäure anerkennen zu lassen; Bouillon-Lagrange und A. Vogel behaupteten dagegen 1807, die Aepfelsäure sei nur eine Mischung von Essigsäure und Extractivstoff. — Daß die Säure, welche Donovan 1815 aus den Vogelbeeren erhalten, und als eine eigenthümliche Vogelbeersäure (*acide sorbique*) genannt hatte, reinere Aepfelsäure sei, zeigte Braconnot 1818.

## Gallussäure.

Die Alten\*) kannten die Eigenschaft des Saftes der Gall- und Gärnatäpfel, mit gewissen (eisenhaltigen) Substanzen eine schwarze Färbung zu geben, und bedienten sich derselben als einer Reaction zur chemischen Prüfung (vergl. Theil II, Seite 51). Daß Galläpfelsaft mit eisenhaltigen Substanzen schwarze Färbung giebt, wußte Paracelsus; daß der Saft von Eichen, Erlen, Galläpfeln u. a. sowohl eisenhaltige, wie kupferhaltige Lösungen dunkel färbt, Libavius um 1600 (vergl. Theil II, Seite 56); daß Galläpfelinctur überhaupt die verschiedenen Metalle mit

\*) Des Leders wird in den Schriften der Alten so oft erwähnt, daß an ihrer Bekanntschaft mit diesem Product nicht gezweifelt werden kann. Doch ist mir keine nähere Angabe über die von den Alten befolgte Methode, zu geben, oder über die Substanzen, welche hierzu besonders brauchbar sind, bekannt.

verschiedener Farbe niederschlägt, Tachenius 1666 (vergl. Theil II, Seite 51). Daß viele Pflanzen den Stoff in sich schließen, welcher Eisenlösung schwarzet, wurde besonders gegen das Ende des 17. und den Anfang des 18. Jahrhunderts bekannt. Tachenius kannte bereits mehrere solcher Pflanzen (vergl. weiter unten); Boyle nennt in seinen *Memoirs for the natural experimental history of mineral waters* (1685) in dieser Beziehung Galläpfel, Eichenlaub, Granatäpfel, getrocknete Rosen, Myrobalanen, Blausholz und andere adstringirende Pflanzen, Fr. Hoffmann sagt in seiner Schrift *de elementis aquarum mineralium recte dijudicandis et examinandis*, dasselbe, wie Galläpfel, leisten in Rücksicht auf das Schwärzen eisenhaltiger Wasser auch *folia quercus, flores balaustiorum, cortices granatorum, extractum herbae thee et tormentillae*.

Obgleich schon Geber den Granatäpfelsaft zu den Säuren gerechnet zu haben scheint (vergl. Seite 331), waltete doch lange die Ansicht vor, der Galläpfelsaft schlage durch einen Gehalt an Alkali das Eisen und andere Metalle nieder. So meinte Tachenius in seinem *Hippocrates chymicus* (1665), indem er die Wirkung anderer adstringirender Pflanzen mit der des Galläpfel verglich: *Simili alcali volatili, et occulto, abundant quam plurima vegetabilia, ut sempervivum majus, salvia, granatorum cortices, quae omnia (mit schwefelsaurem Eisen zusammengebracht) vitrioli acidum absumunt et colcothar dejiciunt plus minus nigrum*. Aehnlicher Ansicht war L. Lemery in einer Abhandlung, welche in den *Memoiren der Pariser Akademie* für 1707 steht, und über die Vitriolarten und die Entstehung der Dinte handelt; auch er meinte, die Galläpfel seien absorbirend (alkalischer Natur), und deshalb werde durch sie das Eisen aus seiner Lösung ausgefällt, und sei dann darin mit seiner natürlichen, das sei der schwarzen, Farbe enthalten. Daß die Galläpfel als absorbirende Substanz wirken, lasse sich daraus erweisen, daß sie zu Metalllösungen gesetzt diese ebenfalls niederschlagen, wie Weinssteinsalz, Salmiakgeist, Kalkwasser u. dergl. Diese letzteren Substanzen fällen nach Lemery das Eisen deshalb nicht schwarz, weil sie des schwefeligen Bestandtheiles entbehren, welcher in den Galläpfeln enthalten sei, und ohne welchen ein absorbirender Stoff die Säure den Zwischenräumen des Eisens nicht vollständig entziehen könne; Beweis dafür sei, daß jene absorbirenden Körper mit Schwefel verbunden (Kali- oder Sulfhydwefelleber) den Eisenvitriol wirklich schwarz fällen. — Dieser Meinung entgegen vermuthete zuerst Bergman in seinen Anmerkungen zu

**Gallussäure.** Scheffer's Vorlesungen (1775), in den adstringirenden Substanzen möge eine vegetabilische Säure enthalten sein, und Morveau, Maret und Durande gaben wirklich in den von ihnen (1777) herausgegebenen *Elemens de chimie* an, bei der trocknen Destillation von Galläpfeln sublimirte ein Körper, welcher die Eisenaufösungen schwärze, und sich als eine wahre Säure erweise. Reşius suchte dann (*Prolegomena in pharmacologiam regni vegetabilis*; 1783) diese Säure auf die Art reiner zu erhalten, daß er den abgedampften Galläpfelextract mit kaltem Wasser behandelte; der Auszug brause nun mit kohlensauren Alkalien, und zeige die Eigenschaften einer Säure. 1786 gab endlich Scheele die Methode an, den wässerigen Extract der Galläpfel der Luft auszusetzen, und aus dem sich bildenden Bodensatz durch Umkrystallisiren die reinere Gallussäure darzustellen. — Auch die Eigenthümlichkeit dieser Säure bezweifelte Bouillon-Lagrange 1806, und hielt es für wahrscheinlich, daß dieselbe aus Essigsäure, Gerbestoff und Extractivstoff bestehe.

Scheele machte schon darauf aufmerksam, daß die Gallussäure bei der trocknen Destillation einen Sublimat gebe, welcher gleichfalls den Eisenvitriol niederschlage; er berichtet diesen letzteren Umstand als etwas Merkwürdiges, und scheint also den Sublimat nicht für eigentliche Gallussäure gehalten zu haben. Dies schlossen auch nach Scheele's Versuchen mehrere andere Chemiker; so Berthollet in seiner *Statique chimique* (1800). Andere hielten die sublimirte Säure für reine Gallussäure; so Fourcroy schon 1794 in seinen *Elemens d'histoire naturelle et de chimie*, und die meisten Chemiker, namentlich Berzelius 1814, welcher zuerst die quantitative Zusammensetzung der Gallussäure zu bestimmen suchte. Einen Unterschied zwischen der sublimirten und der eigentlichen Gallussäure fand Bracco not 1831, was Pelouze 1833 bestätigte.

**Gerbesäure.** Die (zuerst als Tannin oder Gerbestoff benannte) Gerbesäure unterschieden Deyeur (1793) und bestimmter Seguin (1795) als einen eigenthümlichen Körper.

**Honigstein-säure.** Eines als Honigstein bezeichneten Minerals wird schon in mineralogischen Schriften des 16. Jahrhunderts erwähnt; »Melites, Honigstein« nennt Agricola in dem wörterklärenden Register zu seinen mineralogischen Werken; in seiner Schrift *de ortu et causis subterraneorum* sagt er davon: *ex saxo calcis oritur gypsum, melitites, galactites, alique lapides,*

und in seiner Abhandlung *de natura fossilium: ex saxis calcis, sed cinereis, gignitur galactites et melitites; quorum uterque cinereus est; uterque cotibus attritus reddit lacteum succum, ex quo galactites nomen invenit; utriusque succus est dulcis, verum dulcior melititae, atque iccirco a melle propter similitudinem saporis est appellatus.* — Das hier als Honigstein benannte Mineral war also offenbar ein ganz anderes, als das jetzt so bezeichnete; das letztere wurde erst gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts zu Artern in Thüringen aufgefunden, und von Werner als eigenthümlich bekannt gemacht und benannt. — Den eigenthümlichen Honigstein untersuchten zuerst Abich und Lampadius 1797; der Erstere glaubte darin Kohlensäure, Thonerde und Wasser mit etwas Benzoësäure und Eisenoryd zu finden, der Letztere sehr viel (über 85 Procent) Kohlenstoff nebst Thonerde, Kiesel Erde und Wasser. Klaproth entdeckte 1799, daß der Honigstein das Alaunerdesalz einer eigenthümlichen Säure sei, welche den vegetabilischen Säuren nahe komme.

Honigsteinsäure.

Die Untersuchung des Berlinerblaus bildete den Ausgangspunkt zur Erkenntniß der Blausäure und des Cyans und seiner Verbindungen.

Blausäure;

Cyan.

Entdeckung des Berlinerblaus.

Von der Entdeckung des Berlinerblaus gaben zuerst die *Miscellanea Berolinensia* 1710 Nachricht. Die hier mitgetheilte kurze *notitia coerulei Berolinensis nuper inventi* bespricht zuerst, daß man bisher nur schlechte oder sehr theure blaue Farben besessen habe; vor einigen Jahren sei aber das Berlinerblau erfunden worden, das jetzt bekannt zu machen sei. Es wird nun die Schönheit der Farbe desselben gelobt, und angeführt, daß es zu jeder Art der Malerei brauchbar sei; es wird erinnert, daß man zwei Sorten, dunkleres und helleres habe, und schließlich versichert, es sei ganz unschädlich, und kein Arsenik darin enthalten; ohne Gefahr könne man Zuckerverwaaren damit streichen, und beim Malen den Pinsel durch die Lippen ziehen. Zu verkaufen sei es bei dem Buchhändler der Berliner Akademie; es koste nur den zehnten Theil des Preises des besten Ultramarins. Das war die erste Nachricht von dem Berlinerblau; über Entdecker und Zubereitung wird hier Nichts gesagt.

Genauere Auskunft über diese Entdeckung gab Stahl in seinen *Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc.* (1731). Nach ihm beruhte die erste Wahrnehmung jener Farbe auf einem glücklichen

Entdeckung des  
Berlinerblaus.

Zufall. Ein Farbenkünstler *Diezbach* wollte Florentinerlack bereiten durch Niederschlagen eines Absud's von Cochenille mit Alaun und etwas Eisenvitriol durch fixes Alkali; er bat den bekannten Alchemisten *Dippel* (\*), ihm zu diesem Zweck etwas von dem Kali zu überlassen, über welches *Dippel* das nach ihm benannte thierische Del zur Reinigung mehrmals destillirt, und das er dann als unbrauchbar bei Seite gestellt hatte. Bei Anwendung dieses Alkali's erhielt *Diezbach* statt des erwarteten rothen Pigments ein blaues; er theilte die Beobachtung an *Dippel* mit, welcher sogleich einsah, die Bildung der blauen Farbe müsse auf der Einwirkung des gebrauchten Alkali's auf den Eisenvitriol beruhen. *Dippel* bereitete sein thierisches Del aus Blut, und so wurde als die erste Darstellung von Berlinerblau die gefunden. Alkali mit Blut zu calciniren, und Eisenvitriollösung damit niederzuschlagen.

Die Bereitung des Berlinerblaus blieb Geheimniß, bis sie der Engländer *Woodward* in den *Philosophical Transactions* 1724 veröffentlichte. (Die hier gegebene Vorschrift ist, gleiche Theile Weinstein und Salpeter verpuffen zu lassen, das entstehende Alkali mit getrocknetem Rindsblut zu calciniren, auszulaugen, und mit der erhaltenen Flüssigkeit eine Lösung von Eisenvitriol und Alaun zu fällen. Es bilde sich ein grünlischer Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure blau werde.) Noch in demselben Jahre zeigte sein Landsmann *John Brown*, daß auch Fleisch mit Alkali calcinirt Blutlaug giebt, und 1725 bewies *St. F. Geoffroy*, daß außer Blut noch viele andere Körper zur Darstellung des Berlinerblaus anwendbar sind, namentlich Wolle und pulverisirtes gebranntes Hirschhorn, und er zweifelte nicht daran, daß man alle anderen thierischen Substanzen dazu gebrauchen könne.

Frühere Ansichten  
über die Constitu-  
tion des Berliner-  
blaus.

Darüber, was die neue Farbe eigentlich sei, hatte man zu jener Zeit sonderbare Ansichten. Der Engländer *John Brown* meinte 1725, daß Eisen in dem Vitriol sei es, was eigentlich die blaue Farbe gebe; das Rind-

\*) *Johann Conrad Dippel* war 1673 auf dem Frankenstein im Odenwald geboren. Zuerst widmete er sich der Theologie, von welcher er aber durch die Alchemie bald abgezogen wurde. Er trieb sich viel umher, und starb als dänischer Kanzleirath 1734. Seine chemischen, oder vielmehr alchemistischen Schriften, welche er unter dem Namen *Christianus Democritus* herausgab, sind folgende: »Wegweiser zum verlorenen Licht und Recht« u. s. w. (1704); »Chymischer Versuch zu destilliren« (1729); »Aufrichtiger Protestant« u. s. w. (1733) u. a.

blau und das Alkali dienten nur dazu, die Eigenschaft des Eisens, blau zu färbem, hervortreten zu lassen; Berlinerblau sei die Erde des Alauns, die durch einen Bestandtheil des Eisens blau gefärbt sei. Dieser Ansicht pflichtete St. J. Geoffroy 1725 bei; er glaubte, im Eisen befinde sich ein erdharziger Bestandtheil (une partie bitumineuse), welchem die blaue Farbe eigenthümlich sei, wie dies daraus hervorgehe, daß der Stahl bei dem Erhitzen, où ce bitume rareté par la chaleur du feu est un peu élevé à la surface du métal, blau anlaufe. Er hielt das mit Blut calcinirte Alkali für eine Art Seife, welche thierisches Del enthalte. Bei der Vermischung der Blutlauge mit der Lösung von Vitriol und Alaun vereinige sich die Säure dieser Salze mit dem zugesetzten Alkali, die Erden des Vitriols und des Alauns fallen nieder, die letztere gefärbt durch das Bitumen des Eisens, welches durch das thierische Del aufgenommen und mit dieser Erde verbunden worden sei. Die gefärbte Alaunerde sei blau, aber wegen der Beimischung von gelber Eisenerde sehe der Niederschlag grün aus; Salzsäure nehme die Eisenerde und die nicht gefärbte Erde des Alauns auf und lasse nur die blau gefärbte Erde zurück (il ne reste plus que la terre aluminieuse, qui étoit chargée du bitume bleu du fer); das sei das Berlinerblau. In einer anderen Abhandlung von demselben Jahre verließ Geoffroy diese Theorie, insofern die Färbung auf einer Uebertragung des Bitumens des Eisens mittelst thierischen Deles vor sich gehen sollte; er äußerte sich jetzt nur sehr allgemein, das Alkali erhalte die Eigenschaft, mit Vitriol und Alaun einen blau werdenden Niederschlag hervorzubringen, dadurch, daß sich Phlogiston (le principe inflammable) in großer Menge in ihm anhäufe.

Frühere Ansichten über die Constitution des Berlinerblaus.

St. J. Geoffroy stellte 1743 folgende Ansicht auf: Reines Alkali wird aus der Lösung von Vitriol und Alaun nur Eisenerde und Erde des Alauns niederschlagen. Durch das Calciniren mit Blut mische man dem Alkali Brennbares zu (er bezeichnet dies noch als soufre animal oder principe sulfureux (vergl. Theil III, Seite 115); dieses reducire etwas Eisen bei der Fällung; das gefällte fein zertheilte Eisen sehe für sich schwarz aus, aber durch die Erde des Alauns zertheilt, blau; die Zumischung von gelber Eisenerde mache den Niederschlag grün; diese Eisenerde werde durch die Salzsäure entfernt, qui laisse net le mars revifié sur la terre de l'alun. Les surfaces se trouvent alors disposées de telle sorte qu'elles réfléchissent les rayons bleus. Geoffroy giebt hier auch an, daß man den

Frühere Ansichten  
über die Constitu-  
tion des Berliner-  
blaus.

Niederschlag von Vitriol und Alaun mit Blutlauge auch durch etwas Salpetersäure blau machen könne, daß auch ohne Zusatz von aller Säure nach der Präcipitation sich ein blauer Niederschlag erhalten lasse, und daß dies besonders gelinge, wenn man einen Eisenvitriol anwende, der lange aufgelöst gewesen sei, und aus welchem sich Eisenerde abgesetzt habe (eisenoxydhaltigen Vitriol). — Die Blutlauge nennt er auch un alkali rendu sulfureux par une matière animale; was dem Alkali hier zugemischt sei, lasse sich am besten mit dem Phosphor vergleichen; in dem Berlinerblau sei ein principe sulfureux extrait des matières animales, subtilisé par le feu, réuni à des parties ferrugineuses extrêmement divisées et joint à une terre absorbante. Geoffroy erwähnt noch, daß das Berlinerblau bei dem Erhitzen in verschlossenen Gefäßen flüchtiges Laugensalz entwickle.

Eine ähnliche Ansicht äußerte der Franzose Menon 1747 und 1749; auch nach ihm kommt die blaue Farbe dem Eisen wesentlich zu; Berlinerblau sei Eisen, welches durch das Brennbare der Blutlauge von aller salzartigen Materie genau geschieden sei, und Erde aus dem Alaun, deren Farbe die dunkle des Eisens etwas heller werden lasse.

Die eben besprochenen Meinungen gingen schon zum Theil dahin, daß das Alkali bei dem Calciniren mit Blut brennbare Bestandtheile aufnehme, phlogistisirt werde. Diese Ansicht führte Macquer weiter aus; seine erste Abhandlung über das Berlinerblau (1749) beschäftigte sich vorzüglich mit der Anwendung desselben in der Färberei, seine zweite (1752) untersuchte die Bestandtheile dieses Farbenmaterials. Macquer zeigte hier zuerst gegen die früher manchmal geäußerte Meinung, wonach nur der brennbare Bestandtheil des Eisens in dem Berlinerblau enthalten sein sollte, daß dieses Metall ganz darin enthalten ist; sodann beschrieb er, wie Alkali auf diesen Körper einwirkt. Er fand, daß dabei Eisenkalk zurückbleibt, und daß das Alkali eine Substanz aufnimmt, die es zum Theil neutralisirt; wenig Alkali mit überschüssigem Berlinerblau gekocht, wurde neutral, und die Flüssigkeit fällte Eisauflösungen blau. Macquer zeigte noch, daß der Alaun und die in ihm enthaltene Erde zur Bildung des Berlinerblaus nichts beitragen; er erklärte dieses Pigment für Eisen, das durch einen besonderen Stoff blau gefärbt sei; dieser Stoff sei brennbarer Natur, phlogistonartig; daher der Name phlogistisirtes Alkali für dasjenige, mit welchem dieser Stoff nach Macquer's Verfahren verbunden worden ist.

Entdeckung des  
Blutlaugensalzes.

Das so erhaltene phlogistisirte Alkali (das Blutlaugensalz) hielt man

lange für eisenfrei, oder doch das darin befindliche Eisen nur für eine Verunreinigung. Darauf, daß die nach Macquer's Vorschrift erhaltene Flüssigkeit eisenhaltig ist, machte Baumé 1773 aufmerksam, und gab an, daß sie auf Zusatz von Essig einen sich bläuenden Niederschlag bilde. Mehrere Methoden wurden zu jener Zeit veröffentlicht, nach welchen man dem Macquer'schen phlogistisirten Alkali den Eisengehalt ganz entziehen könne, was damals als eine um so wichtigere Aufgabe erschien, da man sich dieser Verbindung, nach Bergman's Vorschlag, bedienen wollte, Eisen behufs der quantitativen Bestimmung damit auszufällen, bis endlich Berthollet 1787 zeigte, daß das reine nach Macquer's Verfahren bereitete Blutlaugensalz Eisen als wesentlichen Bestandtheil enthält.

Entdeckung des Blutlaugensalzes.

Daß sich dieses Salz, das Kaliumeisencyanür oder Ferrocyankalium, in fester Gestalt darstellen läßt, erwähnen zuerst Sage in seiner Mineralogie docimastique 1772, und Bergman in seinen Anmerkungen zu den von ihm herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's 1775. Scheele gab 1784 an, dieses Salz durch starken Weingeist aus seiner Auflösung zu fällen. — Daß statt des Kali's zur Bereitung des phlogistisirten Alkali's aus Berlinerblau auch flüchtiges Alkali dienen kann, zeigte Meyer in Desobry'schem schon 1764 in seinen »Chemischen Versuchen zur näheren Erkenntnis des ungelöschten Kalkes« u. s. w.; die entstehende Verbindung (Ammoniumeisencyanür) wurde als flüchtige Blutlauge benannt.

Betrachten wir jetzt, wie sich die Kenntniß des Stoffes, welcher der Blutlauge und dem Berlinerblau eigenthümlich ist, weiter entwickelte. Bisher war er meist als ein verbrennlicher oder phlogistonartiger Körper betrachtet worden (weil man später das Phlogiston für identisch mit dem Wasserstoffgas hielt, erklärte de la Metherie in seinem Essai sur l'air pur 1785 die Blutlauge für Alkali, welches mit brennbarer Luft verbunden sei); 1772 meinte Sage in seinen Elemens de mineralogie docimastique, jener Stoff sei nichts Anderes als Phosphorsäure; das folgende Jahr unterschied er ihn von der Phosphorsäure ganz allgemein als eine thierische Säure. Guyton de Morveau 1772 und Bergman 1775 hielten diesen Stoff gleichfalls für eine Säure, aber keiner ermittelte etwas über ihre Constitution. 1784 erklärte Westrumb die Blutlauge für eine Mischung aus einem thierischen Alkali, einer besonderen salmiakartigen Substanz und einer Säure, die an das Alkali gebunden sei, und 1786 behauptete er, der eigenthümliche färbende Stoff in der Blutlauge sei eine Verbindung von Phosphorsäure,

Ansichten über das färbende Princip in dem Berlinerblau und dem Blutlaugensalz.

Ansichten über das färbende Princip in dem Berlinerblau und dem Blutlaugensalz.

flüchtigem Alkali und Phlogiston, er sei eine Art destillirbarer flüchtiger Phosphorseife.

Diese Ansicht fand in Deutschland Anhänger, aber nur so lange, bis das antiphlogistische System auch hier die Oberhand bekam und man die Untersuchungen der Antiphlogistiker, welche hier bisher oft wenig geachtet worden waren, besser würdigte. Da trat denn auch Westrumb's Ansicht zurück vor den Resultaten, welche Berthollet gefunden hatte; Berthollet's Untersuchungen selbst aber ging eine wichtige Arbeit von Scheele voraus, über welche zuerst zu berichten ist.

Entdeckung der Blausäure.

Diese Arbeit wurde in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1782 und 1783 publicirt. Scheele fand, daß sich das färbende Princip der Blutlauge oder des Blutlaugensalzes isoliren läßt, wenn man diese Körper mit Schwefelsäure destillirt. Er zeigte, daß hier eine Lustart übergeht, welche entzündlich ist, vom Wasser absorbirt wird, und den Eisenkalk, der sich auf einem erst mit Eisenvitriollösung und dann mit Alkali benetzten Papiere befindet, blau färbt. Dieser Körper erhielt die Benennung Berlinerblausäure, abgekürzt Blausäure (Bergman nannte sie *acidum coerulei berolinensis* oder *acidum tingens*, Guyton de Morveau *acide prussique*, Hermbstädt *zootische Säure*). — Scheele zog aus den Beobachtungen, daß die gasförmige Blausäure bei der Verbrennung Luftsäure (Kohlensäure) giebt, daß die blausauren Salze bei der Destillation flüchtiges Alkali geben, und daß vegetabilische Kohle und Alkali nicht für sich, wohl aber wenn Salmiak auf sie in der Hitze einwirkt, Blutlaug bilden, die Schlußfolgerung, die Blausäure bestehe aus flüchtigem Laugensalze und Kohlenstoff (oder aus flüchtigem Laugensalze, Luftsäure und Phlogiston). Bei dieser Untersuchung entdeckte Scheele auch das Cyanquecksilber, indem er Berlinerblau mit Quecksilberoxyd kochte. Er erhielt Cyanammonium, indem er das mit Berlinerblau digerirte Ammoniak destillirte: nach seiner Angabe erhält man in der Vorlage flüchtiges Alkali, mit dem färbenden Stoffe des Berlinerblaus geschwängert. Er gab auch an, man erhalte es durch Destillation trocknen Dachsenblutes. Er beobachtete, daß die Verbindung, welche man durch Vereinigung der Blausäure mit wässrigem Kali erhält, sich durch die Wärme leicht zersetzt. Er scheint bereits vermuthet zu haben, daß in dem Berlinerblau verschiedene Eisenkalle (verschiedene Oxydationsstufen des Eisens) enthalten sind, und daß in der Macquer'schen Blutlauge unvollkommener Eisenkalk (Eisenoxydul) enthalten ist.

Berthollet führte diese Untersuchungen 1787 weiter fort. Er zeigte Untersuchung der Blausäure. wie schon oben erwähnt wurde, daß in dem sogenannten phlogistisirten Alkali (dem Kaliumeisencyanür) neben Blausäure und Alkali auch Eisen enthalten ist; er fand, daß Chlor bei seiner Einwirkung auf Blausäure Salzsäure bildet, und daß eine andere flüchtigere Verbindung von durchdringenderem Geruche entsteht, die er für oxydirte Blausäure hielt. Er fand als Zersetzungsproducte der blausauren Salze Ammoniak und Kohlenensäure, und betrachtete hiernach die Blausäure als aus Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt (diese Ansicht fand Unterstützung in Lavoisier's Versuchen [1791], welche die schon von Scheele wahrgenommene Bildung der Blausäure bei Einwirkung des Ammoniaks auf glühende Kohle bestätigten). Berthollet glaubte, die Blausäure enthalte keinen Sauerstoff, weniger aber auf directe Versuche gestützt, als auf theoretische Betrachtungen; unwahrscheinlich sei es, daß Sauerstoff darin enthalten sei, da noch andere Stoffe zugegen seien (Kohlenstoff und Wasserstoff), welche große Neigung haben, mit dem Sauerstoff besondere Verbindungen einzugehen, und da die Blausäure eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen könne; keinesfalls sei so viel Sauerstoff in ihr enthalten, daß er allen darin vorhandenen Kohlenstoff oxydiren könne, denn bei der Destillation des Berlinerblaus erhalte man kohlenwasserstoffhaltiges Gas.

Vauquelin und Fourcroy entdeckten bald darauf, daß sich Blausäure bei der Behandlung vieler organischer Stoffe mit Salpetersäure bildet, und der Letztere zog daraus den Schluß, die Salpetersäure liefere hierbei den Sauerstoff als einen der zur Entstehung der Blausäure nothwendigen Bestandtheile. In seiner *Statique chimique* (1803) ließ Berthollet die Frage unentschieden, zog aber doch vor, die Blausäure unter der Voraussetzung abzuhandeln, daß sie keinen Sauerstoff enthalte. Ihre Entstehung erklärte er folgendermaßen: durch das Calciniren von Alkali mit thierischen Substanzen bilde sich eine Verbindung von Kohle und Stickstoff (*charbon azoté*), welche sich mit dem Alkali vereinige; es entstehe eine Zusammensetzung, welche der Schwefelleber vergleichbar sei, und mit Wasser in Berührung dieses ähnlich wie die Schwefelleber zersetze; nach Berthollet tritt der Wasserstoff des Wassers an die Verbindung von Kohle und Stickstoff und bildet Blausäure (nebst etwas Ammoniak), und der Sauerstoff des Wassers oxydirt einen anderen Theil Kohle zu Kohlenensäure. — Berthollet machte hier noch darauf aufmerksam, daß die Blausäure selbst kaum den Namen

Untersuchung der  
Blausäure.

einer Säure verdiene, daß sie aber durch Verbindung mit oxydirtem Eisen zu einem Körper werde, der weit mehr Analogie mit den anderen Säuren zeige.

In demselben Jahre, wo Berthollet diese Ansichten aussprach (1803), legte auch Curaudau dem Pariser Institut eine Abhandlung über die Blausäure vor. Auch er betrachtete das mit thierischen Substanzen calcinirte Alkali als eine Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff mit Alkali, welche mit Wasser in Berührung dieses zersetze und Blausäure bilde. Die Blausäure selbst (die Verbindung aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff), sei aber keine Säure, sondern ein Radical (er schlug dafür den Namen Prussire vor), welches unter der Einwirkung von Metalloxyden durch den Sauerstoffgehalt derselben erst zu einer Säure werde. Deshalb neutralisire die Blausäure für sich das Kali nicht, wohl aber die mit oxydirtem Eisen verbundene.

Auch Proust arbeitete zu jener Zeit über diesen Gegenstand. Er zeigte 1799, daß die niedrigste Drydationsstufe des Eisens durch Blutlaugensalz weiß niedergeschlagen wird, und daß der Niederschlag sich erst blau färbt, wenn das Eisen in ihm sich höher oxydirt. Berthollet bestritt dies in seiner *Statique chimique*, und behauptete, der weiße Niederschlag aus Eisenvitriollösung mit Blutlaugensalz könne auch ohne Aufnahme von Sauerstoff sich blau färben; seine Erklärung, wie dies geschehen soll, ist mir nicht ganz klar; er scheint zu glauben, ein weißer Niederschlag bilde sich hier, wenn nur wenig Wasser zugegen sei, und dieser enthalte dann Schwefelsäure, ein blauer bilde sich bei Gegenwart von vielem Wasser, und dies sei reineres blausaures Eisen. 1806 zeigte Proust, daß das Eisenoxyd aus dem Blutlaugensalz die Blausäure nicht verläßt, wenn sie durch Verwandtschaft von einer Basis auf eine andere übertragen wird, und daß es auch in dem Berlinerblau enthalten ist. Auch er erklärte die Blausäure für eine Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, deren Zusammensetzungsverhältniß aber noch unbekannt sei.

Vollständiger noch lehrte viele blausaure Verbindungen Ittner\*) kennen durch seine »Beiträge zur Geschichte der Blausäure« (1809). Er erhielt die wasserfreie Blausäure in Gasgestalt; aus der Zersetzung der wasser-

\*) Franz von Ittner starb 1821, 35 Jahre alt, als Professor der Chemie und Mineralogie zu Freiburg im Breisgau.

rigen Blausäure, welche in stickstoffhaltige Kohle und Ammoniak zerfalle, Untersuchung der Blausäure. schloß auch er, daß ihre Bestandtheile Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff seien. Er betrachtete die Verbindungen des Eisenoryduls mit Blausäure und anderen Basen als Doppelsalze. Durch ihn wurden die giftigen Eigenschaften der Blausäure außer Zweifel gesetzt \*).

Die von Berthollet bereits ange deutete Ansicht, die Blausäure werde durch Verbindung mit oxydirtem Eisen zu einer stärkeren Säure, wurde von Robert Porret wieder aufgenommen, von welchem die Schriften der Royal society zu London für 1814 und 1815 zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand enthalten. Porret behauptete hier, die sogenannten blausauren Doppelsalze, welche Eisenorydul enthalten, seien als einfache Salze zu betrachten, deren Säure aus den Bestandtheilen der Blausäure und aus Eisenorydul zusammengesetzt sei. Diese Säure nannte er Ferruretted-Chyazic-Acid, um ihre Bestandtheile zu bezeichnen (aus C [arbon], by [drogen], az [ol] zusammengesetzt). Entdeckung der Schwefelblausäure. Ebenso wie das Eisenorydul habe auch der Schwefel das Vermögen, mit den Bestandtheilen der Blausäure eine stärkere Säure zu bilden; das Product dieser Vereinigung, die Schwefelblausäure, nannte er Sulphuretted-Chyazic-Acid. (Die Schwefelblausäure wurde durch Porret zuerst bestimmter bekannt; daß blausaure Salze unter gewissen Umständen das Vermögen erhalten können, Eisenorydrlösungen roth zu färben, war schon früher beobachtet worden, namentlich von Winterl 1790 [welcher annahm, es wirke hier eine eigenthümliche Säure, die Blutflure], von Bucholz 1798, von Rink 1804, u. A. — Porret erhielt diese Säure zuerst 1808, als er Schwefelkalium und Berlinerblau mit einander kochte.

\*) Dioskorides und andere Schriftsteller des Alterthums erwähnen bereits der giftigen Wirkung der bitteren Mandeln auf Thiere. P o l i lehrte 1713 aus Kirschlorbeerblättern ein betäubendes flüchtiges Del bereiten; das Kirschlorbeerwasser wandte zuerst der Engländer Baylies 1773 als Heilmittel innerlich an. Scheele und die zunächst auf ihn folgenden Chemiker, welche über die Blausäure arbeiteten, erkannten die Giftigkeit dieses Körpers nicht. Die Aehnlichkeit in dem Geruche des Bittermandelwassers und der Blausäure leiteten auf den Gedanken, daß der erstere Körper Blausäure enthalte, und Bohm in Berlin wies diese 1802 wirklich darin nach, was Gehlen und Schrader bestätigten. Gehlen äußerte 1803, jene Wasser möchten ihre Wirksamkeit dem Gehalt an Blausäure verdanken, und Schrader rechtfertigte in demselben Jahre diese Vermuthung, indem er fand, daß Vögel durch flüssige oder dampfförmige Blausäure schnell getödtet werden. Umfassendere Versuche stellten dann Ittner und nach ihm viele Andere an.

Entdeckung der  
Schwefelblausäure.

Er fand, daß sich hierbei ein Körper bildet, aus welchem durch oxydiren Mittel wieder Blausäure entsteht, und da er ihn auch durch Desoxygenation derselben erhalten zu haben glaubte, so nannte er ihn 1809 prussous acid [blauige Säure oder desoxygenirte Blausäure]. 1814 bestimmte er ihre qualitative Zusammensetzung richtig, aber er vermochte nicht, die quantitative richtig auszumitteln, ebenso wenig wie Grotthuß, welcher diese Säure [er nannte sie Anthrazothionsäure, von *ἀνθραξ*, Kohle, *Ἄζοτ* und *θειον*, Schwefel] 1818 untersuchte; dies geschah erst durch Berzelius 1820.)

Entdeckung des  
Cyans.

Unmittelbar auf Porret's Untersuchungen folgten die von Gay-Lussac, welche über die Zusammensetzung der Blausäure und der bis dahin als blausaure Salze angesehenen Verbindungen das hellste Licht verbreiteten, und für die organische Chemie noch dadurch besonders wichtig wurden, daß sie zuerst die Existenz eines zusammengesetzten Körpers außer Zweifel setzten, welcher sich doch ganz wie ein chemisch einfacher verhält. — Schon 1811 hatte Gay-Lussac die reine Blausäure im tropfbar-flüssigen Zustande dargestellt, und ihre physikalischen Eigenschaften genau untersucht, ohne aber damals etwas über ihre Zusammensetzung zu äußern. 1815 publicirte er seine Analyse der Blausäure, welche die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Mischung dieses Körpers darthat. Er verglich diese Säure mit dem Schwefelwasserstoff, und behauptete, sie sei die Wasserstoffverbindung eines zusammengesetzten Radicals, welches er Cyanogène (von *κύανος*, blau, und *γεννάω*, erzeugen) nannte; die bisher als wasserfreie blausaure Salze betrachteten Körper seien Verbindungen jenes Radicals mit Metallen. Er lehrte das Cyan im isolirten Zustande darstellen, und zeigte, daß der von Berthollet bei Einwirkung des Chlors auf Blausäure wahrgenommene und als oxygenirte Blausäure bezeichnete Körper Chlorcyan sei.

Weitere Untersu-  
chung des Cyans  
und seiner Ver-  
bindungen.

Die späteren Entdeckungen über die Cyanverbindungen können hier nur kurze Erwähnung finden, und nur die wichtigsten sind hier zu berühren. — Berzelius zeigte 1819, daß sich alle eisenhaltigen blausauren Salze als Doppelcyanüre betrachten lassen. — Das Jodcyan entdeckte Wöhler 1821. — Bauquelin hatte schon 1818 vermuthet, daß bei der Einwirkung des Cyans auf wässerige Alkalien sich eine Verbindung von Cyan mit Sauerstoff bilde; Wöhler wies 1822 die Existenz einer solchen Cyansäure nach, und bestimmte ihre Zusammensetzung. — Das rothe Cyaneisenkalium (Ferridcyankalium) und die aus demselben sich ableitenden Verbindungen entdeckte L. Gmelin 1822. — Faraday condensirte das Cyan 1823. —

Gay-Lussac vertheidigte 1823 die Ansicht, in den schon länger bekannten cyanhaltigen Cyanosalzen (den Ferrocyänverbindungen) sei eine eigenthümliche cyanhaltige Säure enthalten, die er als die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Radicals, des Cyanosferre, betrachtete. — Von den Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff wurde die mit dem kleineren Gehalt an Schwefelwasserstoff durch Gay-Lussac 1815, die mit dem größeren durch Wöhler 1824 entdeckt. — Die Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff entdeckte Zeise 1824. — Das Schwefelcyan isolirte Liebig 1829, und untersuchte die Zersetzungsproucte desselben, des Schwefelcyanammoniums u. a. 1834.

Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen.

Bereits 1800 hatte Edward Howard das detonirende Quecksilberpräparat entdeckt, welches man durch Behandlung des Quecksilbers mittelst Salpetersäure und Weingeist erhält, und bald darauf derselbe und 1802 Brugnatelli das auf ähnliche Weise bereitete Knallsilber. Howard glaubte, das so erhaltene Knallquecksilber enthalte Salpeteräther und oxalsaures Quecksilberoxyd mit einem Ueberschuß an Sauerstoff, Brugnatelli hielt das Knallsilber für oxalsaures Silber. Von dem Knallsilber behauptete Descotils 1807, es enthalte Ammoniak und einen vegetabilischen Stoff in seiner Mischung. Später betrachtete man beide Körper als Doppelsalze von Oxalsäure, Ammoniak und Metalloxyd. Liebig, welcher diese Präparate seit 1822 untersuchte, erkannte sie als Salze einer besonderen Säure, die er als Knallsäure bezeichnete, und deren Zusammensetzung er 1823 auszumitteln suchte; genauer geschah dies 1824 in einer von ihm und Gay-Lussac gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung, wo diese Chemiker für die Knallsäure genau dieselbe Zusammensetzung fanden, wie sie Wöhler 1822 für die Cyansäure ermittelt hatte. Da zu jener Zeit die Existenz isomerer Körper noch nicht erkannt war, so glaubte man nicht annehmen zu können, daß zwei Säuren von so verschiedenen Eigenschaften gleich zusammengesetzt seien; Liebig vermuthete 1825, die Cyansäure möge weniger Sauerstoff enthalten, was Wöhler indeß in demselben Jahre widerlegte, und Liebig selbst bestätigte 1826, daß das Knallsaure und das cyansaure Silberoxyd gleich zusammengesetzt sind. — Serullas \*) entdeckte 1827

\*) George Simon Serullas war 1774 zu Poncin, einem kleinen Dorfe im Departement de l'Ain, nahe bei Nantua, geboren. 1793 trat er als Apotheker in die französische Armee ein, und blieb in dieser Stellung bis

Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen.

das feste Chlorcyan; seine Zusammensetzung ermittelte er 1828, und zeigt, daß es durch Erhitzen mit Wasser eine Verbindung des Cyans mit Sauerstoff bildet; er hielt diese für reicher an Sauerstoff, als die Cyansäure. Wöhler zeigte 1829, daß die von Serullas entdeckte Säure auch erhalten wird bei der Destillation der Harnsäure \*) und bei dem Erhitzen von Harnstoff \*\*). Auf Serullas' Angabe hin wurde die von ihm entdeckte

1814, wo er Professor an dem Hôpital militaire d'instruction zu Metz wurde. 1829 wurde er, an Bauquelin's Stelle, zum Mitglied der Pariser Akademie ernannt. Er starb 1832.

Harnsäure.

\*) Die Harnsteine wurden zuerst von Paracelsus unter dem chemischen Gesichtspunkte betrachtet, welcher ihre Entstehung dem Niederfallen des Weinstein verglich (vergl. Theil I, Seite 101). Van Helmont begnügte sich nicht damit, eine Theorie über ihre Bildung aufzustellen (er glaubte, dies sei analog der des Niederschlages, welchen eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak mit rectificirtem Weingeist hervorbringt; vergl. Theil I, Seite 12), sondern unterwarf sie auch einer chemischen Untersuchung; wie er in seinem Tractat de lithiasi (1644) berichtet, erhielt er daraus durch trockne Destillation flüchtiges Alkali, eine gelbe krystallinische Masse, welche sich im Halm der Retorte ansetzte, etwas brenzliches Del und Kohle. Aehnliche Erfahrungen machten andere Chemiker, von denen einige die Entstehung von Del leugneten. Die Untersuchungen auf nassem Wege, welche frühere Chemiker anstellten, boten nichts besonders Belehrendes, bis Scheele 1776 Harnstein untersuchte, welche in Aetzkali löslich waren, und daraus durch Säuren wieder niedergeschlagen wurden; er bemerkte auch, daß sie sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas und Kohlenensäure lösten, und daß diese Lösung bei dem Abdampfen einen rothen Rückstand ließ. Scheele erklärte diese Steine an einer Stelle für ein öliges Salz, worin die Säure einige Ueberhand habe, an einer anderen geradezu für eine neue feste Säure. Gleichzeitig hatte auch Bergman einen Harnstein untersucht, und ebenfalls die rothe Farbe bemerkt, welche durch die Behandlung mit Salpetersäure entsteht. — Die Harnsäure wurde zuerst als Blasensteinsäure (acide lithique) bezeichnet; die jetzt gebräuchlichen Benennungen veranlaßte Pearson 1795, indem er dafür die Benennung uric oxide vorschlug, wofür Fourcroy 1796 acide urique brauchte. — Scheele bemerkte schon, daß die Harnsäure bei der trocknen Destillation einen sauren Sublimat giebt, welchen er mit Weinsäure verglich; Pearson verglich denselben (1797) mit Benzoesäure. Fourcroy hielt ihn dann für identisch mit der Harnsäure; W. Herz später für eine eigenthümliche Säure, was Passaigne und Chevalier 1820 bestätigten (sie gaben dafür den Namen acide pyro-urique), aber ohne die Zusammensetzung richtig zu ermitteln.

Harnstoff.

\*\*) H. M. Rouelle fand in einer Untersuchung des Harns, welche er in dem Journal de Médecine 1773 publicirte, daß der Harn nach dem Abdampfen und nach dem Auskrystallisiren der unorganischen Salze eine extractartige

Säure als Cyan säure, die von Wöhler untersuchte als cyanige Säure bezeichnet. Liebig und Wöhler fanden 1830, daß beide dieselbe Zusammensetzung haben, und sie ermittelten genauer die Beziehungen zwischen diesem Körpern; was früher als Cyan säure bezeichnet worden war, erhielt jetzt diesen Namen wieder, und die zuerst von Serullas aufgefundene Säure wurde nun als Cyanursäure bezeichnet.

---

Substanz hinterlasse, von welcher ein Theil auch in Weingeist löslich sei, der andere nicht. Er nannte den ersteren *matière savoneuse*, den letzteren *matière extractive*. Von der ersteren gab er an, sie nicht ganz frei von Salzsäure erhalten zu haben; sie sei krystallisirbar, zerfließlich und liefere bei der Destillation flüchtiges Alkali, etwas Del und Salmiak. Scheele berichtete in seiner Abhandlung über die Aepfelsäure (1785), in der seifenartigen Materie des Harns sei Benzoësäure und flüchtiges Alkali enthalten, und er scheint geglaubt zu haben, der bei der Erhitzung jener Materie sublimirende Körper sei Benzoësäure. — Genauer bekannt wurde der Harnstoff durch Fourcroy und Bauquelin (1799); sie bezeichneten ihn als *urée* (Harnstoff). Seine künstliche Darstellung entdeckte Wöhler 1828.

## Fett, Del und daraus erhaltene Verbindungen.

Früheste Kenntnisse  
über die Fette.

Ueber die frühesten Wahrnehmungen des Fettes der Thiere und über seine Benutzung läßt sich nichts angeben; in sehr alter Zeit wußte man auch schon aus den Vegetabilien die fetten Oele zu ziehen. In den ältesten Schriften des alten Testaments wird des Oeles erwähnt. Die Angaben von Dioskorides und Plinius beweisen, daß den Griechen und Römern in dem 1. Jahrhundert nach Chr. außer dem Olivenöl noch mehrere andere fette Oele bekannt waren, das Ricinusöl, das Mandelöl, das Nußöl u. s. w. Zur Darstellung der Oele im Allgemeinen bediente man sich damals zweier Methoden: des Auspressens, und des Kochens mit Wasser, wo sich Oel oben abschied. — Der Butter erwähnen auf eine unzweifelhafte Weise zuerst Herodot und Hippokrates im 5. Jahrhundert vor Chr.; beide berichten, bei den Scythen werde die Pferdemicke stark geschüttelt oder in Bewegung gesetzt, und was sich oben abscheide, abgesondert; der letztere braucht für diese Substanz bereits die Benennung *βούτυρον* (Butter). Dioskorides giebt an, preiswürdige Butter werde aus der fettesten Milch z. B. aus der Schafmilch, bereitet, auch aus der Ziegenmilch, indem die Milch in einem Gefäße bewegt werde, bis sich das Fett sondere; die Butter könne man statt des Oeles zur Zubereitung von Gemüsen brauchen. Auch daß die Butter, wie anderes Fett, brennbar ist, war damals erkannt. Dioskorides spricht von dem Ruß der Butter, der erhalten werde durch Verbrennen derselben in einer Lampe, als von einem Arzneimittel.

Verseifung.

Die Operation, welche das meiste Licht auf die chemische Natur aller dieser Fette geworfen hat, ist die Verseifung, und diese war auch schon in alten Zeiten bekannt. Die Stellen der Uebersetzungen der Schriften der

den Testaments, welche das Wort Seife enthalten, beweisen zwar Nichts für eine so frühe Kenntniß derselben, denn nach der bestimmten Aussage Sprachkundiger bedeutet das, was die Uebersetzer durch Seife wiedergaben, eigentlich alkalische Lauge oder den seifenartigen Saft einer Pflanze. Selbst Dioskorides, im 1. Jahrhundert nach Chr., scheint die Seife noch nicht gekannt zu haben. Doch spricht er von einem Präparate, dessen hier zu erwähnen ist; wo er von der Rebenasche handelt, sagt er, sie sei in Verbindung (eigentlich verschmiert) mit Fett oder Del gut zum äußerlichen Gebrauche für mehrere Gebrechen. Auch war er wohl damit bekannt, daß sich Natron mit Del verbinden läßt (vergl. Seite 26). Plinius kannte die Seife; unter mehreren erweichenden oder zertheilenden äußerlichen Heilmitteln nennt er auch *sebum caprinum cum calce*; er fährt weiter fort: *prodest et sapo; Galliarum hoc inventum rutilandis capillis. Fit ex sebo et cinere. Optimus sagino et caprino; duobus modis, spissus ac liquidus; uterque apud Germanos majore in usu viris quam feminis.* Seife aus Buchenasche und Ziegenfett war also damals bekannt, scheint aber hauptsächlich als haarverschönerndes Mittel angewandt worden zu sein. Die Unterscheidung von harter und weicher Seife deutet darauf hin, daß Natron- und Kaliseife damals schon bereitet wurden. — In der Schrift *de simplicibus medicaminibus*, welche man dem Galen (im 2. Jahrhundert nach Chr.) beilegt, wird angegeben, Seife mache man aus Rinder-, Ziegen- oder Hammelfett und Aschenlauge mit Kalk; die beste sei die deutsche, denn sie sei am reinsten und gewissermaßen am fettesten; dann folge die gallische; jede Seife wirke (als Heilmittel) erweichend, und könne auch allen Schmutz von dem Körper und von Kleidern hinwegbringen. — Daß die deutsche Seife hier als fettere (weichere) von der gallischen unterschieden wurde, hatte wohl darin seinen Grund, daß die erstere mit Alkali aus der Asche von Brennlandpflanzen (Kali), die letztere mit Alkali von Seepflanzen-Asche (Natron) bereitet wurde.

Den Alten war auch bekannt, daß die Fette mit dem Bleioxyd Pflaster Pflasterbildung.  
 bilden. Dioskorides giebt an, Bleioxyd (*μολύβδαυα*) werde mit Del geschicht leberfarbig, und man mische es zu fetten Pflastern. Vollständiger berichtet Plinius: *Molybdaena cocta cum oleo, jecinoris colorem tenet.* — — *Usus in liparas, ad lenienda refrigerandaque hucera; emplastrisque, quae non alligantur.* — — *Compositio ejus est libris thuris, et cerae libra una, olei tribus heminis.* — Uebrigens sollen schon

**Pflasterbildung.** früher die Aegypter bleiweißhaltige Pflaster gekannt haben; berühmt war auch im Alterthume ein bleiweißhaltiges Pflaster, dessen Erfinder der pergamenische König Attalus (starb 133 vor Chr.) gewesen sein soll; die Entdeckung des Diachylonpflasters (aus Bleiglätte und Del) wird auch einer zu Rom gegen die Mitte des 1. Jahrhunderts nach Chr. lebenden Art Menekrates zugeschrieben.

Frühere Ansichten  
über die Constitution  
der Seife  
und des Fettes.

Die Ansicht, welche lange über die Seifenbildung herrschte, war es vereinige sich dabei das ganze Fett mit dem Alkali. Ueber die Constitution des ersteren waren die Meinungen getheilt; einige Chemiker schloß daraus, daß das Fett in längerer Berührung mit Metallen diese angreife auf einen Säuregehalt desselben; auch daraus, daß sich das Fett mit Alkali verbinde, zog man denselben Schluß. Dies behauptete z. B. Lavoisier in seinem Hippocrates chymicus (1666), aber es wurde bald widersprochen. Stahl in seinem Specimen Becherianum (1702) meinte z. B., Diejenigen haben Unrecht, welche behaupten, Del enthalte eine Säure weil es Kupfer angreife; mit demselben Rechte könne man sagen, Del enthalte ein Alkali, denn auch dieses greife Kupfer an. Stahl scheint mehr zu der Ansicht hinzuneigen, welche Becher in seiner Physica subterranea (1669) aufgestellt hatte, Del bestehe aus Luft, Wasser und Erde, was man durch die Erscheinungen bei der Destillation beweisen könne. Viele Chemiker des 17. und 18. Jahrhunderts sprechen noch von der Säure im Fette; zum Theil verstehen sie darunter die hypothetische elementare Säure, zum Theil schloß sie sich dabei darauf, daß man bei der Destillation des Fettes eine Säure erhalte. — Daß sich Fett nicht allein mit Alkalien, sondern auch mit Erden und metallischen Substanzen verbinden könne, suchte Berthollet in den Memoiren der Pariser Akademie für 1780 zu zeigen; durch Vermischung von gewöhnlicher Seife mit Auflösungen von Erd- oder Metallsalzen stellte er viele solcher Verbindungen dar.

Wahnehmungen,  
daß das aus Seife  
abgeschiedene Fett  
andere Eigenschaf-  
ten hat, als das  
unverfeiste.

Wenig wurde eine Erscheinung beachtet, und dann falsch erklärt, welche schon in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts beobachtet worden war, daß nämlich das aus einer Seife durch Säure abgeschiedene Fett andere Eigenschaften zeigt, als dasjenige, welches zu der Bereitung der Seife angewandt worden war. El. J. Geoffroy berichtete schon in den Memoiren der Pariser Akademie für 1741, daß, wenn man Seife durch Säure zersetzt,

das ausgeschiedene fette Del viel löslicher in Weingeist sei, als es sich vorher erwiesen habe. Die fetten Oele bestehen nach ihm aus einem eigentlich öligen und aus einem gummiartigen Bestandtheile; dieser verursache ihre Unauflöslichkeit in Weingeist, jener die in Wasser. Baumöl oder ein anderes fettes Del werde in Weingeist auflöslicher, wenn man es über Kalk destillire, welcher den gummiartigen Bestandtheil an sich ziehe. — Aehnlicher Ansicht war Macquer, welcher in den Memoiren derselben Akademie für 1745 eine Abhandlung über die Ursache der verschiedenen Auflöslichkeit der Oele in Weingeist veröffentlichte. Er glaubte, der Bestandtheil, welcher ein Del in Weingeist auflöslich mache, sei die Säure, und je mehr freie Säure ein Del enthalte, um so löslicher in Weingeist sei es. Die Säure im Del könne durch Destilliren zum Theil frei gemacht werden (und deshalb seien destillierte Fette löslicher in Weingeist), oder durch Kochen mit Alkali und nachherigen Zusatz einer anderen Säure (nur der Säuregehalt der Fette mache sie mit Alkalien verbindbar), oder durch Einwirkung einer Mineralsäure (wie denn Baumöl durch Schwefelsäure oder rauchende Salpetersäure in einen löslicheren Körper verwandelt werde). Später indeß wurden diese Wahrnehmungen weniger verfolgt; Macquer selbst meinte 1778 in seinem Dictionnaire de chimie (wo er als Bestandtheile der Oele Phlogiston, Säure, Wasser und Erde angiebt, und den größeren Säuregehalt der festen Fette als die Ursache ihrer festen Consistenz betrachtet), Del erleide durch die Verbindung mit den Alkalien wenige oder gar keine Veränderung, denn durch jede Säure könne man es wieder aus der Seife scheiden, und dann habe es beinahe ganz dieselben Eigenschaften, wie vor seinem Eintreten in die Verbindung.

So blieben die näheren Bestandtheile des Fettes unerforscht; auf die entfernteren schloß man aus den Zersetzungsgenständen bei der trocknen Destillation oder bei der Verbrennung. So wollte Erell 1778 quantitativ bestimmen, aus wieviel Säure, Del und Kohle oder Erde verschiedene Fettarten zusammengesetzt seien; so behauptete Scheele in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777), die Oele seien aus Phlogiston, Kohlensäure und Wasser (d. i. dem Grundstoff der Brennbarkeit und den Verbrennungsgenständen) zusammengesetzt. — Daß Lavoisier das Olivenöl für einen Kohlenwasserstoff hielt, wurde schon Seite 254 mitgetheilt.

In dem Anfange dieses Jahrhunderts unterschied man die verschiedenen Arten von Fett nicht als verschiedene Verbindungen weniger näherer Bestand-

Wahrnehmungen, daß das aus Seife abgetriebene Fett anderer Eigenschaften hat, als das unverseifte.

Unterscheidung der verschiedenen Fettarten.

Unterscheidung der  
verschiedenen Fett-  
arten.

theile, sondern als einfachere organische Verbindungen, die unter einander ebenso verschieden seien, wie es etwa die verschiedenen Arten von Zucker sind. Als Unterscheidungsgründe dienten die Herkunft und die Consistenz; man unterschied fette Oele, und zwar schmierig bleibende und trocknende, Pflanzenbutter, Wachs, Thran, Schmalz, Thierbutter, Talg. Auf eine eigenthümliche fette Materie in den Gallensteinen machte Gren 1788 aufmerksam. Fourcroy stellte später diese Substanz, den Wallrath und das in den Fettsäuren gebildete Fett\*) zu einer besonderen Klasse zusammen, welche er Adipocire (Fettwachs; adeps, Fett, cera, Wachs) nannte (Chevreul zeigt nachher die Verschiedenheit dieser drei Körper, und benannte das Gallenstein als Cholesterin). Bucholz unterschied den Amberstoff (Amberfett, Ambrein) 1809 als eigenthümlich. John versuchte, die näheren Bestandtheile eines hierher gehörigen Körpers zu ermitteln, indem er 1812 das Wachs mittelst Weingeist in Cerin und Myricin zerlegte. — Es wurde stets noch angenommen, das verseifbare Fett verbinde sich unverändert mit den Alkalien zu Seifen, und mit Bleioxyd zu Bleipflaster; doch neigten einige Chemiker in dem Anfange dieses Jahrhunderts zu der Ansicht hin, bei dem Sieden des Fettes mit Bleioxyd nehme das erstere Sauerstoff aus dem letztern oder aus der Atmosphäre auf. Ohne Einfluß auf die Theorie der Verseifung blieb die von Scheele schon 1783 gemachte Entdeckung, daß bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Baumöl eine eigenthümliche süße Substanz abgeschieden wird, welche mit Salpetersäure behandelt Zuckersäure (Kleesäure) giebt. 1784 zeigte Scheele, daß diese Substanz auch in anderen Oelen selbst in dem Schweinesfett und in der Butter, enthalten sei, und daß man sie syrupförmig erhalten könne; von dem Zucker sei sie verschieden, da sie nicht krystallisirbar sei, nicht gähre, sich gegen eine Lösung von Kali in Weingeist anders verhalte, u. s. w. Scheele selbst erkannte nicht, wie wichtig die Entdeckung dieses Körpers für die Erklärung der Seifenbildung ist; er gab auch aus Oel, welches er aus Seife durch Vitriolsäure abgeschieden hatte, mittelst Bleioxyd den süßen Körper erhalten zu haben. Richtiger, aber auch

Entdeckung des  
Glycerins.

\*) In der Sammlung von Boyle's Werken findet sich ein an diesen gerichteter, von Oldenburg, dem ersten Secretair der royal society, geschriebener Brief, in welchem bereits des Adipocire's aus Leichen erwähnt wird; Howarth habe ein Stück von dem Fette vorgezeigt, welches sich in dem Grabe eines vor dreißig Jahren verstorbenen Mannes an der Stelle des Bauches desselben gefunden habe.

ohne Anwendung auf die Erkenntniß der Constitution der Fette, war eine andere Beobachtung Scheele's, daß nämlich solches Fett, welches aus Bleipflaster durch Vitriolsäure abgeschieden ist, mit dem Bleiorxyd so gleich, noch ehe die Mischung zum Kochen kommt, eine Verbindung eingeht; Scheele hebt hier auch hervor, daß er hierbei nur sehr wenig von der süßen Substanz erhalten habe. — Ebenso blieben die Wahrnehmungen Fremy's (1807) ohne Einfluß; auch dieser fand, daß die aus dem Bleipflaster durch Säuren geschiedene Materie sich durch größere Löslichkeit in Wäſſer und schnellere Verbindbarkeit mit Bleiorxydhydrat vom gewöhnlichen Fett unterscheide.

1811 begannen die Untersuchungen Chevreul's, welche über die Constitution der Fette und über die Seifenbildung das hellste Licht verbreiteten. Chevreul fand damals, daß bei der Einwirkung der stärkeren Salzbasen auf das Fett aus diesem besondere Säuren entstehen. 1813 zeigte er, daß die Schweinefettseife durch Alkali und zwei fette Substanzen von sauren Eigenschaften gebildet ist, durch ein festes Fett, welches er Margarine (nach dem perlmutterartigen Aussehen der Kaliverbindung; *μαργαρος*, die Perlmuschel), und durch ein flüssiges, welches er vorläufig *graisse fluide* nannte; er beobachtete noch, daß bei der Verseifung außer diesen zwei Substanzen Glycerin gebildet werde. 1814 fand er, daß die Verseifung ohne Mitwirkung des Sauerstoffs, ohne die Erzeugung von Kohlensäure oder Essigsäure vor sich geht, und daß Margarine, flüssiges Fett und Glycerin die wesentlichen Verseifungsproducte sind. Er wollte wissen, ob diese Körper schon fertig gebildet in dem unverseiften Fett enthalten sind, und versuchte deshalb, das letztere mittelst Alkohol zu analysiren. Es gelang ihm, es (das Schweinefett) auf diese Weise in zwei fette Substanzen zu zerlegen, die hauptsächlich dem Schmelzpunkt nach verschieden waren; er zeigte, daß die so erhaltenen fetten Substanzen nicht die Eigenschaften der durch Verseifung dargestellten Fette haben, sondern daß sie den natürlich vorkommenden Fetten ähnlich seien, und daß sie sich mit denselben Erscheinungen wie diese verseifen. Damals fand er auch für das Olivenöl, daß es zwei fette Substanzen enthalte; eine, welche leichter schmelzbar sei als die Margarine aus dem Schweineschmalz, und eine, welche große Uebereinstimmung mit dem flüssigen Fett aus dem Schweineschmalz zeige. 1815 untersuchte er genauer die Verbindungsverhältnisse der Margarine und des flüssigen Fettes,

Chevreul's  
Untersuchungen  
über die Fette.

Chevreul's  
Untersuchungen  
über die Fette.

und stellte mit beiden viele salzartige Verbindungen dar. 1816 war er in seinen Forschungen weit genug gekommen, um die Verseifung als auf der Verbindung von Alkali mit den sauren Substanzen im Fett und als auf der Ausscheidung von Glycerin beruhend zu erklären; jene saure Substanz bezeichnete er nun als *acide margarique* und *acide oleique*. Schon 1815 hatte er auch den Wallrath untersucht, und darin eine eigenthümliche feste Säure, *acide celique*, zu finden geglaubt; 1816 fing er an, viele Fettarten, das Menschen-, Rinder-, Tiger-, Hammel-, Panther-, Jaguar-, Gänsefett zu untersuchen, und er betrachtete ihre Consistenz als beruhend auf dem Verhältniß des darin enthaltenen festen und flüssigen Fettes\*), welche beide Substanzen er jetzt Stearin (von *στéαρ*, Talg) und Elain (von *έλαιον*, Del) nannte; gleicher Ableitung sich bedienend, führte er für das Fett im Wallrath die Bezeichnung Cetin und andere Benennungen ein. 1815 zeigte er, daß die im Wallrath enthaltene, von ihm zuerst als eigenthümlich betrachtete, feste fette Säure mit der Margarinsäure übereinstimme. Er beschrieb auch damals das Aethyl, welchen Namen (aus den Anfangsbuchstaben von Aether und Alkohol gebildet) er dieser Substanz nach Untersuchung ihrer quantitativen Zusammensetzung beilegte, weil sie sich, ähnlich wie Aether und Alkohol, als aus ölbildendem Gas und Wasser zusammengesetzt betrachten lasse. Eine flüchtige fette Säure, die Delphinäure, entdeckte er 1817 in dem Delphinthran; 1818 untersuchte er die Butter, und fand auch hier flüchtige Säuren; 1823 unterschied er von der Butterfäure genauer die begleitenden Säuren, Capron- und Caprinsäure, und entdeckte er die Hircinsäure. 1820 unterschied er die weniger schmelzbare Säure aus dem Fett, welche er bisher allgemein als Margarin oder Margarinfäure bezeichnet hatte, in zwei durch ihren Schmelzpunkt verschiedene Säuren, *acide margarique* und *acide margareux*, welche letztere er später *acide stéarique* nannte. 1821 begann er die Elementarconstitution der von ihm entdeckten Körper zu untersuchen; damals widerlegte er auch die Ansicht, daß bei der Behandlung von Fibrin und anderen anscheinend fettfreien thierischen Substanzen mit Alkohol zum Vorschein kommende Fett sei als ein Product anzusehen; 1823 widerlegte er auch, daß aus Muskelfleisch durch Salpetersäure Fett gebildet werde. — Die Resultate seiner Untersuchungen stül-

\*) Gleichzeitig stellte Braconnot diese Betrachtung auf für die vegetabilische Fette, deren leichter schmelzbarer Bestandtheil durch diesen als *huile absolue* der festere als *sulf absolu* bezeichnet wurde.

Chyvreul zusammen in seinen *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale* (1823).

Daß sich die medicinische Seife in dem dreifachen Gewichte Weingeist löse, und die Auflösung bei niedriger Temperatur zu einer durchscheinenden Masse gesehe, zeigte Cl. J. Geoffroy in den Pariser Memoiren für 1741. — Bergman führte den Gebrauch des Seifenspiritus zur Untersuchung von Mineralwasser ein.

Daß die Dele Harz auflösen, wußten die Alten; Plinius spricht von der Bereitung von Heilmitteln durch Auflösen von Harz in Del, und sagt außerdem ganz bestimmt: *Resina omnis dissolvitur oleo.* — Die Auflöslichkeit des Schwefels in Delen soll schon den Arabern bekannt gewesen sein; bestimmt erwähnt Basilus Valentinus der Auflösung des Schwefels in Baumöl, Wachholderöl und Leinöl, und bezeichnete diese Lösung bereits als Schwefelbalsam.

Ueber die, erst in neuerer Zeit ausführlicher untersuchte, Einwirkung der salpetrigen Säure auf fette Dele liegen schon aus früheren Jahrhunderten Wahrnehmungen vor, welche später fast ganz wieder vergessen wurden. Boyle erwähnt schon in seiner *History of Fluidity and Firmness*, welche in seinen *Physiological Essays* (1661) enthalten ist, der verdickenden Kraft, welche rauchende Salpetersäure auf Baum- und Mandelöl ausübt. Et. J. Geoffroy veröffentlichte in den Memoiren der Pariser Akademie für 1719 eine Abhandlung über ein Mittel, die schädlichen Dämpfe aufzulösen, welche sich bei der Auflösung von Metallen entwickeln; das Mittel bestand darin, die Mischung von Metall und Säure mit einer Schicht Del zu überdecken, und Geoffroy hob hervor, daß, wenn man Baumöl anwendet und das Metall in Salpetersäure löse, das Del fest wie Talg werde; bei der Auflösung mittelst anderer Säuren zeige sich diese Erscheinung nicht, eben so wenig bei der Anwendung destillirter (ätherischer) Dele an der Stelle von fettem ausgepresstem Del, dergleichen das Baumöl sei; das feste Fett, welches sich auf diese Weise aus dem Del bilde, sei sehr sauer, allein man könne ihm durch Waschen mit Wasser die Säure entziehen, ohne daß sich die Consistenz ändere. G. J. Rouelle bemerkte bei seinen Untersuchungen über die Entzündung der Dele durch Säuren (1747), daß Baumöl mit rauchender Salpetersäure behandelt eine weiße Farbe annehme und consi-

Ueber einige Eigenschaften der Seife und des Deles.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf fettes Del.

Einwirkung der  
salpetrigen Säure  
auf fettes Öl.

stent werde. Ähnliche Beobachtungen veröffentlichte Macquer in seiner Abhandlung über die verschiedene Auflöslichkeit der Oele in Weingeist (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1745); er hob hier hervor, daß Olivenöl lasse sich nur dann durch Salpetersäure in eine weiße butterartige Masse verwandeln, wenn man eine recht rauchende Salpetersäure anwende. Macquer leitete in seinem Dictionnaire de chymie auch die Consistenz der Fette von ihrem Gehalt an Säure ab (vergl. oben, Seite 385), und Pörner, der deutsche Uebersetzer der ersten Auflage dieses Werkes, meinte (1769), die Wahrheit dieser Ansicht erweise sich daran, daß Mandelöl durch Verbindung mit Säure, nämlich durch Behandlung mit (rauchender) Salpetersäure, feste Consistenz erhalte. Priestley berichtete in seinen Experiments and observations relating to various branches of Natural Philosophy (1779), Baumöl absorbire die Salpeterluft, und gerinne dabei. De la Metherie gab 1786 an, Salpetergeist verwandle Baumöl in eine wachsähnliche Substanz.

Ähnliche Wahrnehmungen findet man auch noch später manchmal, aber seltener, angegeben. Aufmerksamere wurde man auf diese Veränderung des Baumöles wieder, als der Apotheker Poutet zu Marseille 1819 eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure als ein Mittel empfahl, die Reinheit des Baumöles zu prüfen; daraus, ob dasselbe mit jener Lösung gemischt später oder früher zu einer consistenten Masse werde, könne man auf die Verfälschung mit anderen Oelen oder anderem Fett schließen. Boudet fand 1823, daß diese Wirkung der Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure auf einem Gehalt an salpetriger Säure beruht, und daß diese die Wirkung hat, das Baumöl und mehrere andere Oele fest zu machen, unter Bildung eines Körpers, welchen Boudet Claidin nannte.

Fettsäure.

Daß das Fett bei der Destillation eine Säure liefere, war in dem vorigen Jahrhundert öfters beobachtet worden. Grützmacher in einer Dissertatio de ossium medulla (1748), Rhades in einer Dissertatio de ferre sanguinis aliisque liquidis animalibus (1753), Segner und Knap in einer Dissertatio de acido pinguedinis animalis (1754) u. A. erwähnen derselben, und untersuchten ihr Verhalten; Letztere fanden auch, daß man diese Säure an Alkali concentriren und durch Schwefelsäure wieder davon abscheiden könne. Viele Versuche mit dieser Säure stellte Crell 1778 und 1779 an; er hielt sie für eine eigenthümliche, und nannte sie Fettsäure.

auch untersuchte er viele ihrer Salze, und glaubte mit ihr eine eigenthümliche Aetherart hervorgebracht zu haben. Gren hielt bereits diese Säure für Essigsäure; Thénard zeigte 1801, daß die vermeintliche flüchtige Fettsäure wirklich gewöhnlich unreine Essigsäure sei, daß man aber auch manchmal Salzsäure dafür erhalten habe, wenn man zur Concentrirung derselben sie mit unreinem (salzsäurehaltigem) Alkali gesättigt habe; er entdeckte noch, daß sich wirklich eine eigenthümliche Säure bei der Destillation des Fettes bildet, welche aber nicht so flüchtig ist, als was man früher Fettsäure nannte, und welche die Bleisolution fällt. W. Rose d. J. bestätigte 1803 diese Angaben. Bekannt ist, daß diese Fettsäure während längerer Zeit von vielen Chemikern nach Berzelius' (1806) Ansicht für eine durch eine Beimischung abgeänderte Benzoesäure gehalten wurde; ihre Eigenthümlichkeit erwiesen Dumas und Peligot (1834) durch Ermittlung ihrer atomistischen Constitution.

Fettsäure.

Der Begriff Del scheint von jeher auf alle brennbaren, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten aus Vegetabilien bezogen worden zu sein; in früherer Zeit wurden bereits die fetten und die ätherischen Oele mit demselben Namen bezeichnet. In dem 16. Jahrhundert unterschied man destillierte Oele und solche, die auf andere Weise (durch Auspressen oder Kochen mit Wasser) erhalten sind (olea destillata und olea secreta); auch die Bezeichnung olea fixa kommt zu jener Zeit vor, bedeutet aber (z. B. bei Libavius) nicht, was wir jetzt fixe Oele nennen, sondern künstlich dargestellte sogenannte Oele, z. B. dickflüssige Metallpräparate. Nachher unterschied man die Oele, welche den auszeichnenden Geruch der Pflanze, von der sie stammen, noch besitzen, als wesentliche Oele (olea essentialia). Bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde auch die Eintheilung aller Oele in fixe und flüchtige eingeführt\*).

Die Alten kannte mehrere flüchtige Oele; so das Steinöl (die Naphtha und deren Entzündlichkeit), das Citronenöl u. a. In Verbindung mit

\*) Von letzteren glaubte man früher, sie seien auch darin den fixen Oelen ähnlich, daß sie alle mit Alkalien Seifen bilden können; namentlich wollte der Engländer Starky eine Seife aus Terpenthinöl und Kali dargestellt haben,

Darstellung  
des  
Terpenthinöls.

fettem Del erhielten sie das flüchtige Del aus mehreren Gewächsen, indem sie diese mit Olivenöl behandelten. Ein flüchtiges Del, das Terpenthinöl, erhielten sie mittelst eines unvollkommenen Destillationsapparats. Dioscorides sagt: *Γίνεται δὲ καὶ πισσέλαιον ἐκ τῆς πίσσης, χωρίζομενον τοῦ ὑδατώδους αὐτῆς· ἐφίσταται δὲ τοῦτο καθάπερ ὄρηός γάλακτι καὶ ἐκλαμβάνεται δὲ ἐν τῇ ἐψήσει τῆς πίσσης, ὑπεραιωρουμένου ἐρίου καθαροῦ, ὅπερ ὅταν ἐκ τοῦ ἀναφερομένου ἀτμοῦ γένηται διάβροχον, ἐκθλίβεται εἰς ἀγγεῖον· καὶ τοῦτο γίνεται ἐφ' ὅσον ἂν χρόνον ἡ πίσσα ἐψηται.* (Auch entsteht das Harzöl aus dem Harze, indem das Wasserartige desselben [des Harzes] abgefondert wird; dieses schwimmt oben auf wie die Molke der Milch, und wird abgefondert während des Kochens des Harzes, indem reine Wolle darüber aufgehängt wird, welche, wenn sie von dem aufsteigenden Dunste durchnäßt ist, in ein Gefäß ausgedrückt wird; und dies geschieht, so lange das Harz kocht.) Dasselbe berichtet Plinius: *E pice fit, quod pissinum appellant, quum coquitur, velleribus supra halitum ejus expansis, atque ita expressis; — — — color oleo fulvus.*

Mit der Ausbildung der Destillation wurde auch das Terpenthinöl häufiger dargestellt und besser bekannt; in vielen älteren Schriften wird es, wie der Weingeist, als *aqua ardens* bezeichnet. So wird in dem *Liber ignium ad comburendos hostes*, als dessen Verfasser *Marcus Graecus* in dem 8. Jahrhundert (vergl. Theil III, Seite 220) angesehen wird, Folgendes gelehrt: *Recipe terebinthinam, et distilla per alambicum aquam ardentem, quam impones in vino cui applicatur candela et ardebit ipsa.* Noch im 16. Jahrhundert wurde das Terpenthinöl als eine dem Weingeist ähnliche Substanz betrachtet; *Libavius* handelt in seiner *Alchymia* (1595) darüber in einem Zusätze zu dem Capitel von dem Weingeist, und statt des letzteren scheint man damals manchmal jenes Del angewandt zu haben: *Terebinthinae affunde aquam claram, destilla in vase terreo, duabus*

welche er in der Vorrede zu seiner *Pyrotechnie* (1658) und einer anderen Schrift: *Natures explication etc.* (1657) bekannt machte und empfahl. Später wurden viele Vorschriften zur Bereitung dieser *Starkey'schen Seife* vorgeschlagen; noch bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) glaubte man, die ätherischen Oele überhaupt bilden besondere Seifen mit den Alkalien, und diese Verbindungen wurden damals *savonules* genannt, zum Unterschied von den eigentlichen, mittelst fetter Oele dargestellten, Seifen.

partibus impleto. Liquor albus cum aqua exit, separa, liquorem denuo destilla in recta cucurbita per spongiam, et spiritum excipies. Sicut loco spiritus vini usurpatur saepe aqua ardens quater destillata, ita et hic aqua vel oleum terebinthi. Selten wurde auch damals diese brennbare Flüssigkeit als Del bezeichnet (doch kommt diese Benennung schon bei Arnold Billanovanus im 13. Jahrhundert vor, dessen oleum mirabile größtentheils aus Terpenthinöl bestand, und bei Johann von St. Amando, einem Arzt und Canonicus zu Tournay in Flandern, gegen das Ende des 15. Jahrhunderts, welcher Letztere in seiner Expositio supra Nicolai antidotarium sagt: Oleum de terebinthina fit similiter per sublimationem, et est clarum ut aqua fontis, et ardet ut ignis graecus), sondern meistens als spiritus; spiritus terebinthinae heißt das Terpenthinöl gewöhnlich bei Libavius, esprit de therebentine bei M. Lemery um 1700, welcher indeß hervorhebt, dieser Geist sei eigentlich une huile aetherée.

Andere ätherische Oele aus Pflanzen wurden seit dem 13. Jahrhundert bekannt. Raymund Lull spricht in seinen Experimentis von der Destillation vieler Pflanzen mit Wasser, und giebt an, es gehe hier bei stärkerem Erhitzen ein Del über; das bei der Destillation von Rosmarin übergehende sollte man aufbewahren. Ausführlicher noch handelt von der Bereitung des Rosmarinöls Arnoldus Billanovanus in seinem Tractat de vinis. Sehr viele ätherische Oele wurden von Paracelsus' Anhängern bereitet, welche sich überhaupt bestrebten, aus den Pflanzen den eigenthümlich wirksamen Bestandtheil, die Quintessenz, darzustellen. Die Verfahrungsweise, aus Gewächsen flüchtige Oele zu erhalten, dehnte man bald auch auf thierische Substanzen aus; das flüchtige Thieröl war schon im 16. Jahrhundert bekannt. Libavius sagt in seiner Alchymia (1595): Affinis est praxi oleorum ex aromatibus, processus olei comparandi ex ossibus. Ossa enim pulverata irrigantur aqua modica, vel etiam coquantur, postea destillantur igni luculento per retortam. Oleum foetidum rectificatur affusa aqua calente, et destillatione in cineribus aliquoties repetita. Sic fit oleum ex rasura cranii hominis suspendiosum. Auch spricht er von dem Hirschhornöl, und beruft sich dabei auf E. Gesner's Thesaurus Eponymy de remediis secretis (1552). Das flüchtige Thieröl kannte Turquet de Mayerne im Anfange des 17. Jahrhunderts, und lehrte es in seiner Pharmacopoea durch wiederholte Destillation reinigen; van Helmont wandte es gleichfalls arzneilich an; Glauber rieth in seinen Furnis

Terpenthinöl.

Darstellung  
des flüchtigen  
Thieröles.

Darstellung des  
flüchtigen Thieröls.

novis philosophicis (1648), das Hirschhornöl durch Destillation mit etwas Salzsäure von dem Empyreuma zu befreien. Besonders aber wurde dieses Del durch die Anpreisungen bekannt, welche ihm Dippel in seiner Schrift *de vitae animalis morbo et medicina suae vindicata origini disquisitione physico-medica etc.* (1711) angedeihen ließ, nach welchem auch dieses Del gewöhnlich als *oleum animale Dippellii* bezeichnet wurde. Dippel soll es anfänglich nur aus Hirschblut dargestellt haben; bald aber erkannte er, daß es aus allen thierischen Theilen bereitet werden könne.

Ansichten über den  
spiritus rector.

Lange Zeit glaubte man, der eigenthümliche Geruch der vegetabilischen ätherischen Oele komme diesen nicht an und für sich zu, sondern es sei mit ihnen eine besondere Substanz verbunden, welche die Ursache des Geruches sei. Schon des Paracelsus *Archidoxa* enthalten die Andeutung, daß ein solcher besonderer Riechstoff existire, welchen jener Scheidekünstler *primum ens* der Gewächse nannte; besonders aber wurde die Annahme einer solchen besonderen Substanz durch *Boerhave* in seinen *Elementis chemiae* (1732) ausgebildet. Dieser nahm an, der Geruch jedes flüchtigen Oeles werde durch die Beimischung eines höchst subtilen und kaum wägbaren Körpers hervorgebracht, welcher als *spiritus rector* bezeichnet wurde; die verschiedenen ätherischen Oele seien nicht sowohl an und für sich verschieden, als vielmehr wegen der verschiedenen Eigenschaften des beigemischten *spiritus rector*. Die Existenz einer solchen Substanz wurde lange nicht erkannt; *Macquer* meinte (1778), dieselbe sei vielleicht im isolirten Zustande ein wahres Gas. Bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde ihr die Bezeichnung *arôme* beigelegt, und *Fourcroy* widmete in seinen *Elementis d'histoire naturelle et de chimie* (1794) über Betrachtung noch ein eigenes Capitel, ohne an ihrem Dasein zu zweifeln. *Gren* hatte sich indeß schon 1786 dagegen erklärt, in dem ätherischen Oele zwei nähere Bestandtheile — einen, der die Masse darstelle, und einen, der den Geruch verurache — anzunehmen; dasselbe suchte *Fourcroy* 1798 zu beweisen, dessen Ansicht, daß der Geruch der ätherischen Oele diesen selbst und nicht einer Beimischung zukomme, später allgemein angenommen wurde.

Esaropten aus  
ätherischen Oelen.

Schon im 17. Jahrhundert nahm man wahr, daß aus den ätherischen Oelen bei längerem Stehen sich manchmal ein krystallinischer Körper abscheidet. *Kunkel* erwähnt in seinem »*Proberstein de acido et urino*«

sale calido et frigido« (1685), in Thurneysser's Apotheke, die ihm der Kurfürst von Brandenburg geschenkt, habe sich vorgefunden, »ein Gläsklein mit Oleo Anthos« (Rosmarinöl), »darinnen ein Sal angeschossen«. Er üger berichtete 1686 in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher, Majoranöl, welches 27 Jahre lang aufbewahrt gestanden habe, sei fast gänzlich in ein flüchtiges Salz verändert gewesen. — St. J. Geoffroy, welcher in den Abhandlungen der Pariser Akademie für 1727 Untersuchungen über die wesentlichen Oele publicirte, sagte darin, man halte das Salz dem krystallisirten Körper), welches in den wesentlichen Oelen bei längerem Aufbewahren derselben sich absetze, für eine Art Kampher, aber es sei ein wahres flüchtiges Salz. Neumann hatte nämlich 1719 in den Philosophical Transactions angegeben, aus Thymianöl Krystalle erhalten zu haben, die ihm Kampher zu sein schienen. Brown erklärte dagegen 1725 in derselben Zeitschrift, die Bildung dieser Krystalle sei in England schon längere Zeit bekannt, und hier werden sie als sal volatile thymi benannt; sie seien nicht Kampher. Neumann vertheidigte seine Ansicht in den Philosophical Transactions für 1734, und blieb auch später dabei (z. B. in seiner Chemia medica dogmatico-experimentalis), das aus ätherischen Oelen anschließende Stearopten als Kampher zu bezeichnen.

Stearopten aus  
ätherischen Oelen.

Den sogenannten künstlichen Kampher entdeckte Kindt, damals zu Eutin, 1803, indem er Chlornasserstoff auf Terpenthinöl einwirken ließ. — Daß Steinöl mit Salpetersäure behandelt eine Masse bilde, welche nach Bisam rieche, berichtete St. J. Geoffroy in seiner Abhandlung über die Entzündung der ätherischen Oele durch Säuren (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1726). Marggraf gab in den Schriften der Berliner Akademie für 1759 an, Bernsteinöl bilde mit Salpetersäure ein stark nach Moschus riechendes Harz; es wurde dieses gewöhnlich als künstlicher Moschus bezeichnet.

Künstlicher Kampher  
und künstlicher  
Moschus.

Wie Rouelle in seiner unten anzuführenden Abhandlung angiebt, berichtet schon Glauber im 6. Theil seiner Schrift »Deutschlands Wohlstand« (1661) und in seiner »Explicatio der Worte Salomonis« (1663) von der Entzündung der Oele durch Salpetersäure. Borrichius erzählte dieser Erscheinung 1671 in den von Th. Bartholin herausgegebenen Actis medicis et philosophicis Hafniensibus. Clave beschrieb in den Philosophical Transactions für 1694 die Entzündung mehrerer ätherischer Oele mittelst rauchender Salpetersäure, die aus gleichen Theilen Salpeter

Entzündung der  
ätherischen Oele  
durch Säuren.

Entzündung der  
ätherischen Oele  
durch Säuren.

und Vitriolöl destillirt worden war. Tournefort, Mitglied der Pariser Akademie, wollte 1698 das Terpenthinöl auf diese Weise zur Entzündung bringen, konnte es aber nicht bewirken; hingegen gelang es ihm mit dem Sassafrasöl. Kunkel behauptete in seinem (um 1700) geschriebenen Laboratorium chymicum, Terpenthinöl könne durch Zugießen von Vitriolöl entzündet werden, namentlich, wenn man weiches faules Holz mit dem ersten Oele tränke, und hierauf die Säure gieße. Homberg meldete in den Memoiren der Pariser Akademie für 1701, daß er das Terpenthinöl mittelst Schwefelsäure entzündet habe (er glaubte irrthümlicher Weise, auch Borrichius habe sich der Schwefelsäure bedient); ersteres müsse aber dickflüssiges, bei der Destillation zuletzt übergehendes Del sein, wenn der Versuch gelingen solle. Es gelang ihm auch die Entzündung mehrerer gewürzhafter ätherischer Oele durch Salpetersäure. Mittelft der letzteren Säure entzündete Rouvière 1706 das brenzliche Del aus dem Guayakholze. Fr. Hoffmann beschrieb in seiner Sammlung *Observationum physico-chymicarum selectiorum* (1722) mehrere schon früher (mehr als zwanzig Jahre vor der Veröffentlichung dieser Schrift) angestellte Versuche, verschiedene ätherische Oele mit rauchender Salpetersäure zu entzünden. El. J. Geoffroy fand endlich (wie er in den Memoiren der Pariser Akademie für 1726 mittheilte), daß die Entzündung des Terpenthinöles und anderer Oele besonders leicht gelinge, wenn man Salpetersäure und Schwefelsäure zusetze. Die Versuche über diesen Gegenstand wurden noch weiter fortgesetzt durch G. F. Rouelle (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1747), welcher die Entzündbarkeit der ätherischen Oele durch Salpetersäure allein, oder durch eine Mischung von dieser und Vitriolsäure, genauer bestimmte, und zeigte, daß sich auch ausgepreßte, namentlich trocknende Oele entzünden lassen.

## Farbstoffe.

Die ältesten Schriften der Israeliten und der Griechen erwähnen schon gefärbter Stoffe; durch besondere Zweige der Färberei waren einzelne Städte berühmt, wie z. B. Tyrus durch die Purpurfärberei. Von der Veränderung der Farbstoffe durch chemische Agentien scheinen die Alten besonders die Thatsache gekannt und genutzt zu haben, daß alkalische Substanzen dem rothem Farbstoff eine violette Schattirung giebt. So berichtet Plinius, wo er von der Purpurfärberei handelt, man setze dem Farbstoff (gefaulten) Urin zu. Zu demselben Zwecke wurde nitrum (kohlen-saures Natron) angewandt; Plutarch, in der Schrift de oraculorum defectu, spricht von dem Zusatz vom Nitrum bei dem Färben mittelst Coccus, und Plinius sagt: *ad aliqua sordidum nitrum optimum est, tanquam ad inficiendas purpuras tinctorasque omnes.*

Farbstoffe;  
frühe Kenntnisse  
darüber.

Auch über die Verbindungen von Farbstoffen mit Erden und Metall-erden, die Bereitung von Lackfarben und die Anwendung von Weizen, mußten die Alten Einiges. Von der Darstellung unvollkommener Lackfarben spricht Plinius. Purpurissum e creta argentaria werde dargestellt, indem man eine Erde, wohl einen sehr reinen Thon, mit Farbebrühe behandle, welche durch jene Erde begierig eingesaugt werde; Indigo werde verfälscht, indem man Selinusische Erde mit Indigo oder Siegelerde mit Waid färbe (vergl. unten bei Indigo); die Farbe, welche caeruleum genannt wurde, werde verfälscht durch eine Farbe, die aus Eretrischer Erde und Weichensaft gemacht werde (*fraus, viola arida decocta in aqua, succoque per linteum expresso in cretam Eretriam*). Ebenso spricht Vitruvius von der Darstellung gefärbter Erde (*hunc purpurei colores infecta creta rubiae radice et lussigino*). — In Aegypten scheint schon früher die Anwendung eigentlicher

Bereitung von  
Lackfarben und An-  
wendung von  
Weizen.

Bereitung von  
Lackfarben und An-  
wendung von  
Beizen.

Beizmittel und zwar so verschiedener, daß sie mit demselben Farbestoff verschiedene Farben gaben, bekannt gewesen zu sein; Plinius sagt: *Pingunt et vestes in Aegypto inter pauca mirabili genere, candida vela postquam attrivere illinentes non coloribus, sed colorem sorbentibus medicamentis. Hoc quum fecere, non apparet in velis; sed in cortinam pigmenti ferventis mersa, post momentum extrahuntur picta. Mirumque, quum sit unus in cortina colos, ex illo alius atque alius fit in veste, accipientis medicamenti qualitate mutatus. Nec postea ablui potest; ita cortina non dubie confusura colores, si pictos acciperet, digerit ex uno, pingitque dum coquit.* — Was die Griechen *στυπτηρία*, die Römer *alumen* nannten (vergl. Seite 56 f.), scheint angewandt worden zu sein, die Wolle zu dem Färben vorzurichten; es deutet darauf hin der griechische Ausdruck *στυφειν ἔργια*, Wolle beizen, und Plinius' Aussage über das *alumen* und seine Nutzbarkeit zur Färberei: *In Cypro candidum et nigrum, exigua coloris differentia, quum sit usus magna; quoniam inficiendis clarior colore lanis, candidum liquidumque utilissimum est, contraque fuscior aut obscuris, nigrum.* Nach Isidorus, im 7. Jahrhundert, soll sogar der Namen *alumen* von der Anwendung der so bezeichneten Substanz zum Färben gegeben worden sein (*alumen vocatur a lumine, quod lumen coloribus praestat tingendis*). In dem Mittelalter war der Gebrauch des Alauns, um die Farben auf Stoffe zu fixiren, allgemein bekannt. — Boyle spricht in seinen *Experiments and considerations touching colours* (1663) von den Niederschlägen, welche Alaun und Potasche, oder Bleießig, mit verschiedenen Farbestoffen hervorbringen. — Die Anwendung der Zinnlösung zu der Färberei wurde durch Drebbel im Anfange des 17. Jahrhunderts entdeckt. Alle Nachrichten stimmen darin überein, daß diese Entdeckung durch Zufall gemacht worden sei; Einige (so z. B. Fr. Hoffmann in der Vorrede zu seiner Sammlung *Observationum physico-chymicarum selectiorum*) geben an, Drebbel habe eine Farbebrühe aus Cochenille und Salpetersäure dargestellt, und den Zusatz von Zinnseile versucht, um die Säure abzustumpfen; Andere (so z. B. Beckmann) berichten, Drebbel habe einen Cochenilleauszug mit Wasser gemacht, um Thermometer damit zu füllen, und mit diesem habe sich zufällig Königswasser gemischt, welches aus einem am Fenster stehenden Glase über das Zinn, womit die Schieber vereinigt waren, ausgelaufen sei, und die kirschrothe Farbe in die schwarze rothe verwandelt.

Zu der Erkenntniß, daß Farbestoffe mit der zu färbenden thierischen oder vegetabilischen Faser eine wirkliche Verbindung eingehen, gelangte man erst spät; lange glaubte man, die Farbethelchen seien in den Zwischenräumen der gefärbten Substanzen nur mechanisch niedergeschlagen. Noch Hellow, welcher in den Memoiren der Pariser Akademie für 1740 und 1741 zuerst allgemeinere theoretische Ansichten über den Färbeprocess aussprach, war dieser Ansicht. Nach ihm besteht das Färben der Wolle darin, daß ihre Oberflache gereinigt, ihre Zwischenräume vergrößert, mit Farbestoff angefüllt und dann so zusammengezogen und verkleinert werden, daß die Farbethelchen darin zurückgehalten werden; eine ächte Farbe wirke durch ihre abstringirende Kraft, indem sie die Fasern der Wolle um sich her zusammenziehe; der Nutzen der Alaunbeize beruhe auf der Bildung einer Lackfarbe, welche in den Zwischenräumen der Wolle niedergeschlagen werde; unächte Färbung könne verbessert werden durch Kochen des gefärbten Zeuges mit Alaun oder Weinsäure, welche die Fasern des Zeuges zusammenziehen und die Farbethelchen in die Zwischenräume der Wolle ganz eigentlich einkleben; endlich werden diese Farbethelchen noch mehr befestigt durch die Zusammenziehung, welche die Poren der heiß gefärbten Wolle bei dem Abkühlen erleiden. — Daß das Färben nicht bloß auf einer mechanischen Einschließung von Farbethelchen in die Zwischenräume der zu färbenden Substanz beruhe, suchte Macquer, welcher sich viel mit der Ausbildung der Färbekunst beschäftigte, namentlich 1778 in seinem Dictionnaire de chimie zu erweisen. Wenn man gleiche Gewichte Wolle und Seide mit derselben Menge Farbebrühe von Eichenille behandle, so werde die erstere viel gesättigter gefärbt als die letztere; dies könne nicht, wie es bis dahin geschehen sei, durch die Annahme erklärt werden, die Zwischenräume der Wolle seien größer, und nehmen daher auch größere Farbethelchen auf, die der Seide aber so klein, daß sie nur die kleinsten, also weniger, Farbethelchen aufnehmen können, — denn die Farbe werde durch die Seide noch mehr entfärbt, als durch die Wolle. Es müsse also noch eine andere Ursache hier mitwirken, als die Verschiedenheit der Größe der Poren; es müsse eine chemische Anziehung zwischen der zu färbenden Substanz und dem Farbestoff stattfinden. Es wurde diese Ansicht bald allgemein angenommen. — Macquer unterschied auch die Farbestoffe in zwei Klassen, je nachdem sie unmittelbar sich mit dem Zeuge verbinden, oder je nachdem das letztere erst durch Beizen vorgerichtet werden muß; er betrachtete die ersteren als bestehend aus einem seifenartigen

Theoretische Ansichten über das Färben.

Extractivstoff und einem erdig-harzigen Bestandtheile (auf der Vereinigung des letzteren mit der Faser des Zeuges, auf der Zersetzung des ganzen Farbestoffs und der Vereinigung des seifenartigen extractiven Bestandtheils mit der Verbindung von Faser und erdig-harzigem Stoff beruhe es, daß solche Farben sogleich das Zeug dauerhaft färben), die letzteren als bloß bestehend aus seifenartigem Extractivstoffe (und bei der Anwendung dieser muß nach Macquer's Ansicht ein Weizmittel das verrichten, was bei den anderen der erdig-harzige Bestandtheil bewirkt). Bancroft, dessen *Experimental researches, concerning the philosophy of permanent colours etc.* 1794 zuerst erschienen, bezeichnete die Farbstoffe, je nachdem sie in eine dieser beiden Klassen gehören, mit den jetzt noch gebräuchlichen Benennungen substantive und adjective Pigmente.

Indigo.

Auf die Geschichte der einzelnen Farbstoffe ist hier nicht einzugehen; nur in Beziehung auf eine Substanz, welche in neuerer Zeit zu so vielen wichtigen Untersuchungen das Material geliefert hat, will ich hier Einiges über die früheren Kenntnisse und Ansichten mittheilen.

Der Indigo war den Alten bereits bekannt; dieses Farbematerial wurde vorzugsweise als Indisches, Indicum, bezeichnet, welches Beiwort indeß auch noch manchen anderen Farben beigelegt wurde, wie denn z. B. Indicum nigrum fein präparirte Kohle, indische Tusche, bezeichnete. — Von dem eigentlichen Indigo sprechen Dioskorides und Plinius. Der Erstere sagt: *Τὸ δὲ λεγομένου ἰνδικοῦ τὸ μὲν αὐτομάτως γίνεται, οὐλοὶ ἐκβρασμα ὄν τῶν ἰνδικῶν καλάμων· τὸ δὲ βαφικόν ἐστὶν ἐπαιθισμὸς πορφυροῦς, ἐπαιωρούμενος τοῖς χαλκείοις, ὄν ἀποούραντες ξηραίνουσι οἱ τεχνῖται· ἄριστον δὲ ἡγνέον εἶναι τὸ κνανοειδές τε καὶ ἔγχυλον, λεῖον* (Von dem sogenannten Indigo entsteht eine Art von selbst, gleichsam wie ein Auswurf aus den indischen Röhren; eine andere Art, mit welcher gefärbt wird, ist ein purpurfarbiger Schaum, der oben in den Kesseln steht, und welchen die Künstler absondern und trocknen; für den besten wird der gehalten, welcher bläulich, und saftig und zart ist). Plinius berichtet: *Ab hoc maxima auctoritas Indico nigro; at in diluendo mixturam purpuræ caeruleique mirabilem reddit. Alterum genus ejus est in purpurariis officinis innatans cortinis, et est purpuræ spuma. Qui adulterant, vero Indico tingunt stercora colua-*

lina, aut cretam Selinusiam, vel annulariam vitro inficiunt. Probatur carbone. Reddit enim, quod sincerum est, flammam excellentis purpuræ.

Indigo.

Der Indigo scheint damals, bei den Griechen und Römern wenigstens, weniger zum Färben, als in der Malerei und auch in der Medicin angewandt worden zu sein. Die arabischen Schriftsteller erwähnen des Indigo's als einer Medicin und als eines Farbematerials. Ausgebreiteter wurde sein Gebrauch in letzterer Beziehung in Europa seit dem Anfange des 16. Jahrhunderts, wo man anfang, ihn auf dem Seewege von Ostindien zu beziehen. Die Einführung des Indigo's verdrängte in der Färberei den Gebrauch des Waid's und verminderte den Gewinn, welchen viele Länder Europa's bisher aus dem Anbau des letzteren gezogen hatten, obgleich in Frankreich 1598 und später noch öfter, und in Deutschland 1577 die Anwendung des Indigo's gesetzlich verboten wurde.

Später versuchte man, aus dem Waid die blaue Farbe im reineren Zustande darzustellen. Hellot schlug bereits in seiner Untersuchung über die Färbekunst vor, die Waidpflanze ebenso wie die Indigopflanze zu bearbeiten, um aus der ersteren eine ähnliche Farbe zu erhalten. Viele Versuche wurden hierüber angestellt; die Untersuchungen, aus welchen zuerst die Uebereinstimmung der blauen Farbe im Waid mit dem Indigo hervorging, führten Planer und Trommsdorff aus, und publicirten sie in den Schriften der Churmainzischen Akademie der Wissenschaften zu Erfurt für 1778 und 1779 (auch abgesondert als »Untersuchung der blauen Farbe im Waidkraut« 1780); an der Farbe aus dem Waid bemerkten sie zuerst die Sublimirbarkeit. Daß der gewöhnliche Indigo unverändert sublimirt werden könne, erwähnen bald darauf D'Brien in seiner Schrift: on calico-printing, u. A.

Daß die Zeuge aus der Indigoküpe mit grüner Farbe kommen und erst an der Luft blau werden, wurde auf sehr verschiedene Weise erklärt. Hellot meinte 1740, diese Farbenänderung beruhe auf dem Weggehen von flüchtigem Laugensalz; Macquer 1778, sie werde durch die Einwirkung der Kohlenensäure der Atmosphäre hervorgebracht; Planer und Trommsdorff zu derselben Zeit, in der Farbe des Waid's sei blauer Farbstoff neben einem gelben in Wasser löslichen und neben flüchtigem Alkali enthalten, welche zusammen eine grüne Farbe geben, aber an der Luft tropfe die gelbe Farbe ab, das Alkali verfliehe und der blaue Farbstoff bleibe allein zurück. Daß der Indigo durch Sauerstoffentziehung löslich werde und die blaue Farbe verliere,

an der Luft aber sie durch Sauerstoffabsorption wieder erhalte, erkannten die ersten Antiphlogistiker, welche dem Färbeprocess ihre Aufmerksamkeit zuwandten; so z. B. Berthollet 1791.

Pikrinsalpetersäure.

Woulfe gab in den Philosophical Transactions für 1771 an, daß man durch Behandlung von Indigo mit Salpetersäure eine gelbe Flüssigkeit erhalte, welche Leinwand und Seide gelb färbe; ähnliche Beobachtungen machten in der nächsten Zeit noch mehrere Chemiker, so z. B. Quatremère Disjonval, welcher 1780 in den der Pariser Akademie vorgelegten Memoiren eine Untersuchung des Indigo's publicirte, und angab, daß Salpetersäure mit dieser Farbe eine Masse bilde, welche die Haut safrangelb färbe. Die Bildung eines eigenthümlichen, bitter und sauer schmeckenden Körpers bei dieser Operation erkannte J. M. Hausmann 1788. Dieselbe Substanz im krystallisirten Zustande erhielt Welter 1799 aus Seide mittelst Salpetersäure; er stellte das Kalisalz dar, und beobachtete, daß es in der Hitze wie Schießpulver verpufft. Jene Substanz wurde nach ihm häufig als Welter's Bitter bezeichnet. Liebig benannte sie 1827 als Kohlenstoffsaure, Berzelius als Pikrinsalpetersäure ( $\piικρός$ , bitter), Dumas 1836 als Pikrinsäure.

## Zucker; Stärkmehl.

Der Rohrzucker war den Alten bekannt, aber nur als eine seltenere Rohrzucker.  
und vorzugsweise zum Arzneigebrauch angewandte Substanz. Dioskorides  
sagt darüber, wo er vom Honig handelt: Καλεῖται δὲ τι καὶ σάκχαρον,  
εἶδος ὃν μέλιτος ἐν Ἰνδία καὶ τῇ εὐδαίμονι Ἀραβία πεπηγός,  
εὐρισκόμενον ἐπὶ τῶν καλάμων, ὅμοιον τῇ συστάσει ἄλσι, καὶ  
θρανόμενον ὑπὲρ τοῖς ὀδοῦσι, καθάπερ οἱ ἄλεις (Einiger [Honig]  
wird auch Zucker genannt, eine Art geronnenen Honigs in Indien und  
dem glücklichen Arabien, an Röhren sich findend, in der Consistenz dem  
Salze ähnlich, und mit den Zähnen zerreiblich, wie Salz); Plinius:  
Saccharon et Arabia fert, sed laudatius India; est autem mel in arun-  
dinibus collectum, gummium modo candidum, dentibus fragile, amplis-  
simum nucis avellanae magnitudine, ad medicinae tantum usum. Einige  
haben geglaubt, es sei hier unter Saccharum verstanden, was sonst als  
Tabaschir bezeichnet wird (die größtentheils aus Kiesel Erde bestehenden Ab-  
lagerungen in den Bambusröhren), Andere haben diese Stellen auf Rohr-  
zucker bezogen, was richtiger zu sein scheint, da Dioskorides der Auf-  
löslichkeit der von ihm besprochenen Substanz in Wasser erwähnt. Die  
arabischen Aerzte und die nach ihrem Muster gebildeten abendländischen  
Mediciner erwähnen des Rohrzuckers in ähnlicher Weise. Im 12. Jahr-  
hundert soll Zuckerrohr in Sicilien gebaut worden sein; gegen die Mitte  
des 15. Jahrhunderts wurde es nach Madera und 1506 nach Westindien  
verpflanzt, und die Ausfuhr des Zuckers von hier aus ließ ihn in Europa  
verbreiteter werden. Libavius erwähnt in seiner Alchymia (1595) des  
sacchari crystallini, quod candi appellat, und empfiehlt, den Madera-

Rohrzucker.

Zucker mittelst Eiweiß zu reinigen; Angelus Sala im Anfange des 16. Jahrhunderts beschrieb in seiner Saccharologia die Reinigung durch Eiweiß und Kalkwasser.

Die Versuche, aus europäischen Gewächsen Zucker darzustellen, wurden durch Marggraf's Untersuchungen (in den Schriften der Berliner Akademie für 1747) über die Ausziehung von Zucker aus mehreren Wurzeln vorbereitet. Marggraf zeigte hier, daß der Zucker fertig gebildet in mehreren Wurzeln enthalten sei (früher hatte man, z. B. Glauber in den Anmerkungen zu dem Anhang zu seinen *Furnis philosophicis*, 1660, geglaubt, der Saft des Zuckerrohrs sei an und für sich nur eine honigartige Masse, welche erst durch chemische Behandlung in krystallisirbaren Zucker verändert werde). Er führte zur Ermittlung des Zuckergehalts die Methode ein, die zu untersuchende Substanz mit sehr starkem Weingeist in der Hitze zu behandeln, und auskrystallisiren zu lassen; den Zucker könne man auch so darstellen, daß man den ausgepreßten Saft sich absetzen lasse, koche, abschäume, mit Eiweiß und Ochsenblut reinige, zur Syrupconsistenz abdampfe und krystallisiren lasse. So erhielt er krystallisirten Zucker aus mehreren Rübenarten, am meisten aus dem weißen Mangold. Marggraf's Entdeckung im Großen anzuwenden, versuchte zuerst Charard, von 1796 an; zu Cunern in Schlesien legte er eine Versuchsanstalt für die Bereitung des Runkelrübenzuckers an. Von 1799 an wurde in Deutschland über diesen Gegenstand viel experimentirt und mehr noch geschrieben; ernstlicher und im Großen wurde dieser Fabricationszweig erst betrieben, als er durch die Continentsperre begünstigt wurde.

Lange Zeit wurde der Zucker für ein Salz gehalten, nach der Begriffsbestimmung, wie man sie früher dem letzteren Worte beilegte (vergl. Theil III, Seite 4 ff.); die Meisten hielten den Zucker für das wesentliche Salz des Zuckerrohrs, ebenso wie der Weinstein als das wesentliche Salz des Weinstocks, das Kleesalz als das wesentliche Salz des Sauerklee's u. s. w. betrachtet wurden. Die letzten Phlogistiker hielten den Zucker für einen dem Schwefel analog zusammengesetzten Körper; Zucker bestehe aus Säure (die man durch Einwirkung der Salpetersäure isoliren könne) und brennbarem Wesen. Lavoisier betrachtete den Zucker als ein vegetabilisches Dryd (eine sauerstoffhaltige organische Verbindung, die nicht sauer ist), und bemühte sich bereits, seine quantitative Zusammensetzung zu ermitteln (vergl. Seite 256).

Des Milchzuckers erwähnt zuerst Fabrizio Bartoletti (geboren Milchzucker. 1586, Professor zu Bologna und Mantua, gestorben 1630) in seiner Encyclopaedia hermetico-dogmatica (1619); Molken sollen im Wasserbade abgedampft und der Rückstand wiederholt in Wasser gelöst und coagulirt (krystallisirt) werden. Bartoletti nannte diesen Körper manna oder nitrum seri lactis. Besonders bekannt wurde derselbe durch Ludovico Testi von Reggio (gestorben 1707), welcher ihn als eine sehr wirksame Arznei anpries; seine Relazione concernente il zuccaro di latte erschien 1698. In Rücksicht auf den Schriftsteller, welcher des Milchzuckers zuerst gedenkt, schlug Bergman vor, diesen galacticum Bartoleti zu nennen. Welche Ansichten man in der letzten Zeit des phlogistischen Systems über diesen Körper hatte, wurde Seite 357 besprochen.

Daß in süßen Früchten, im Honig u. a. sich ein zuckerartiger Stoff Traubenzucker. befindet, war schon im 17. Jahrhundert erkannt. Glauber spricht bereits (in den „Annotationibus über den Appendicem zu den Furnis novis philosophicis“ 1660) von dem Absatz eines körnigen Zuckers in Rosinen, aus dem eingedickten Most, aus dem Honig, aus dem Saft von süßen Kirschen und Birnen; ähnlich Juncker in seinem Conspectus chemiae (1730) und mehrere Andere. Marggraf scheint 1747 den in den Rosinen enthaltenen Zucker nicht für eigentlichen Zucker gehalten zu haben, wenigstens bezeichnete er ihn nur als eine Art von Zucker. Lowië zeigte 1792, daß aus dem durch Kohlen gereinigten Honigsyrup sich eine körnige Concretion absetze, welche aber nicht wie gemeiner Zucker zum Krystallisiren zu bringen sei, weshalb er sie als eine eigene Art von Zucker unterschied. Auf denselben Grund hin unterschied Proust 1802 den Zucker aus dem Moste von dem gemeinen Zucker.

Marggraf berichtete 1747, der eingedickte Birkenensaft gebe etwas, Schleimzucker. was eher Manna als Zucker zu nennen sei. Lowië fand 1792, in dem Honig sei neben dem in Körnern sich absetzenden Zucker noch ein anderer, nur schwer in trockne und feste Form zu bringender, Zucker enthalten. Bauquelin untersuchte 1799 den Birkenensaft, fand ihn gährungsfähig, konnte ihn aber nicht zum Krystallisiren bringen, und schloß hieraus, der darin enthaltene Zucker sei von dem des Zuckerrohrs verschieden. Deyeur unterschied 1799 den Schleimzucker (le mucoso - sucré) von dem eigentlichen

Zucker, und gab als Kennzeichen des ersteren an, nur eine syrupartige, nicht aber eine krystallinische Consistenz annehmen zu können.

Nach diesen Vorarbeiten unterschied endlich Proust 1807 als verschiedene Zuckerarten den Rohrzucker, den Traubenzucker, mit welchem der körnige Zucker aus dem Honig übereinkomme, den Schleimzucker, und zeigte damals auch zuerst die Eigenthümlichkeit des Mannazuckers (Mannits).

Stärkmehl.

Die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker mittelst Schwefelsäure entdeckte Kirchoff 1811, die durch Kleber erfolgende derselbe 1814. — Das Stärkmehl selbst war bereits den Alten bekannt. Amylon nannten es die Griechen, weil dieses Mehl ohne einen Mühlstein bereitet wird (*ἀ* privativum, *μύλος*, Mühlstein); "*Ἀμυλον ὀνόμασται διὰ τὸ χωρὶς μύλου κατασκευάζεσθαι* (das Amylon ist benannt von der Zubereitung ohne Mühlstein), sagt Dioskorides, welcher über die Darstellung des Stärkmehls noch Folgendes berichtet. Das beste, welches aus Weizen bereitet werde, komme aus Kreta und Aegypten. Der Weizen werde mit Wasser übergossen, bis er aufgeweicht sei; dann werde er mit Wasser getreten und gerieben, die Kleie mit einem Siebe weggenommen, das Zurückbleibende durchgeseiht und schnell auf neuen Ziegelsteinen bei starker Sonnenhitze getrocknet, denn wenn es naß bleibe, werde es sauer. Plinius berichtet: *Amylum ex tritico ac siligine, sed optimum e trimestri (fit). Inventio ejus Chio insulae debetur, et hodie laudatissimum inde est; appellatum ab eo, quod sine mola fiat. Proximum trimestri, quod e minime ponderoso tritico. Madescit dulci aqua ligneis vasis, ita ut integatur, quinquies in die mutata. Melius si et noctu, ita ut misceatur pariter. Emollitum prius quam acescat, linteo aut sportis saccatum tegulae infunditur illitae fermento* (von diesem Zusatz sagt Dioskorides Nichts), atque ita in sole densatur. — *Probatus autem laevore et levitate, atque ut recensit.* — Durch Beccari (dessen Untersuchung die *Commentarii de Bononiensi scientiarum et artium instituto atque academia* enthalten) wurde 1745 das Mehl in Stärkmehl und Kleber zerlegt.

## Alkaloide.

In verschiedenen stark wirkenden vegetabilischen Substanzen hatte man schon früher einen eigenthümlichen Bestandtheil angenommen, welcher die Ursache der charakteristischen Wirkungen jener Substanzen sei. So wurde die betäubende Wirkung des Opiums bald einer darin enthaltenen kleberartigen Materie, bald einem narkotischen Extractivstoffe, bald einem flüchtigen Bestandtheile zugeschrieben; von dem letzteren glaubten Einige, er sei in dem Opium an ätherisches Del, Andere, er sei an die harzigen Theile desselben gebunden. Keine dieser Ansichten ließ sich erweisen; bessere Resultate erhielt man bei der Untersuchung der Chinarinde. Fourcroy unterschied in dieser schon 1791 einen von dem gewöhnlichen abweichenden harzigen Extractivstoff, welchen Bauquelin 1806 bei seiner Untersuchung der verschiedenen Arten von Chinarinde noch reiner darstellte \*). Goumes gab 1811 an, wenn man

\*) Bauquelin bewies damals auch die Eigenthümlichkeit der Chinasäure. Das aus dem Chinaextracte sich absetzende Salz war schon längere Zeit unter dem Namen des wesentlichen Chinasalzes bekannt gewesen; der Graf de la Garaye, welcher in seiner *Chimie hydraulique pour extraire les sels essentiels des végétaux, animaux et minéraux, par le moyen de l'eau pur* (1745) angab, durch anhaltendes Reiben der Arzneistoffe mit Wasser erhalte man die kräftigsten Extracte, — hatte bereits dieses Salzes erwähnt, es aber jedenfalls nur sehr unrein erhalten. Hermbstädt gab 1785 an, es bestehe aus Kalkerde und einer vegetabilischen Säure, wahrscheinlich der Weinstein-säure; Fr. Chr. Hofmann, Apotheker zu Leer, untersuchte es 1790 und fand die Säure von jeder anderen vegetabilischen verschieden; die Eigenthümlichkeit derselben behauptete auch Deschamps, Apotheker zu Lyon, 1798, aber erst durch Bauquelin's Arbeit wurden alle Zweifel an der Existenz einer besonderen Chinasäure beseitigt.

Chinasäure.

Alkaloide.

den geistigen Extract der China wiederholt mit Wasser auswasche, die rothe unauflöslliche Substanz trenne, die wässerige Flüssigkeit abdampfe und diesen zweiten Extract mit Kalilösung behandle, so lasse diese einen Körper zurück, welcher in Alkohol löslich sei, und daraus durch Krystallisation oder durch Fällen mit Wasser reiner erhalten werden könne; diesen krystallisirbaren Körper nannte *Gomes* Cinchonin. Noch mehrere Chemiker arbeiteten über diese Substanz, aber keiner von ihnen erkannte die basischen Eigenschaften derselben; die Existenz der vegetabilischen Basen wurde erst durch *Sertürner's* Arbeiten über die Bestandtheile des Opiums erwiesen.

Mehrere Chemiker des 18. Jahrhunderts sprechen bereits von einem krystallisirbaren Salze, welches man aus dem Opium erhalten könne. Es ist nicht zu entscheiden, welcher Art dies Salz war, und ob es aus dem Opium oder den zu seiner Behandlung angewandten Substanzen stammte; ein Alkaloid war es wohl nicht, da es von Einigen als ein saures Salz bezeichnet wurde. Die Existenz eines salzartigen Körpers in dem Opium schien sich aber bei genaueren Untersuchungen nicht zu bestätigen; *Bucholz*, welcher diese Substanz 1802 bearbeitete, versuchte vergebens aus dem wässerigen Extract ein etwa darin befindliches Salz durch Krystallisation zu erhalten.

*Derosne*, Apotheker zu Paris, publicirte 1803 eine Untersuchung des Opiums; er beobachtete, daß der in der Kälte bereitete wässerige Extract des Opiums, bis zur Syrupdicke abgedampft, durch Zusatz von Wasser getrübt werde, und daß sich ein Niederschlag absondere, in welchem sich eine Menge kleiner Krystalle befinde; er erhielt diese reiner, indem er den Niederschlag in Weingeist auflöste und krystallisiren ließ. Er bemerkte, daß jener Extract durch Alkalien gefällt werde, und daß der Niederschlag einen krystallisirbaren, salzähnlichen Körper enthalte; er hielt diesen für identisch mit dem auf die vorhergehende Weise gewonnenen, nur enthalte er etwas von dem Alkali, womit man ihn niedergeschlagen habe, in eigenthümlicher Verbindung, und deshalb grüne seine Auflösung den Weichensyrup, was der auf die andere Art erhaltene salzähnliche Körper nicht thue. Es gelang ihm aber nicht, dem durch Fällung erhaltenen Salze diesen Antheil Alkali zu entziehen, so daß es den Weichensyrup nicht mehr grüne; und auch nicht, dem durch bloße Krystallisation dargestellten durch Auflösen in Säure und Fällen mit Alkali diese Eigenschaft zu ertheilen. Das Opiumsalz, auf welche Art es auch dargestellt war, fand er in Säuren leichtlöslich, und fällbar durch Alkalien; er

betrachtete aber dieses Salz nicht als eine Basis, sondern begnügte sich, die Ansicht widerlegt zu haben, daß ein saures Salz in dem Opium enthalten sei. Dieses Salz hielt er weiter für eine eigenthümliche Substanz, und für einen neuen näheren Pflanzenbestandtheil; er prüfte seine Wirkung auf Thiere, und fand, daß der Genuß einer kleinen Menge davon ebenso wirke, wie der einer größeren Quantität Opium.

Bald darauf, 1805, führte Sertürner\*) eine Analyse des Opiums aus, welche 1806 veröffentlicht wurde. In dieser, ziemlich verworren dargestellten, Untersuchung lehrte er die Mohn- oder Opiumsäure (Meconsäure) als eine eigenthümliche vegetabilische Säure kennen, und als eine auszeichnende Eigenschaft derselben gab er an, daß sie Eisenoxydsalze röthe, ohne einen Niederschlag damit zu geben; er erhielt diese Säure, indem er den Opiumextract mit Ammoniak übersättigte, essigsaures Blei oder Barytwasser zusetzte, und den entstehenden Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegte. In dem Opium entdeckte er weiter einen krystallisirbaren Körper von eigenthümlicher Beschaffenheit, welcher mit Säuren salzartige Verbindungen einzugehen scheine; er sprach die Ansicht aus, dieser Körper sei in dem Opium an Mohnsäure gebunden, und er verursache die eigenthümlichen Wirkungen des Opiums; zum Unterschiede von dem hypothetisch angenommenen narkotischen Stoffe nannte er diesen Körper schlafmachenden Stoff (principium somniferum). Am Ende seines Aufsatzes versicherte Sertürner, erst nach Beendigung seiner Untersuchung erfahren zu haben, daß auch De-rosme einen krystallisirbaren Körper in dem Opium aufgefunden habe; nach Einsicht in die Untersuchung des letzteren glaube er doch nicht, daß der schlafmachende Stoff seine den Alkalien ähnliche Eigenschaften der Beimischung der zur Scheidung angewandten Alkalien verdanke, sondern er betrachte diese Eigenschaften als charakteristisch für die Mischung jenes Stoffes selbst.

Diese Untersuchungen wurden in der nächsten Zeit nicht weiter ver-

\*) Fr. Sertürner starb, 58 Jahre alt, 1841 als Apotheker zu Hameln. Von ihm erschienen: »Kurze Darstellung einiger Erfahrungen über Elementarattraction, mindermächtige Säuren und Alkalien, Weinsäuren, Opium u. s. w.« (1820); »Entdeckungen und Berichtigungen im Gebiete der Chemie und Physik, oder Grundlinien eines umfassenden Lehrgebäudes der Chemie« (auch unter dem Titel: »System der chemischen Physik«; 2 Theile, 1820 und 1822); »Annalen für das Universalssystem der Elemente« (1. bis 3. Band; 1826 — 1830), und andere, namentlich medicinische, Schriften.

Alkaloide.

folgt; die Aufmerksamkeit der Chemiker war damals anderen Gegenständen zugewandt; die Arbeiten über die Zerlegung der unorganischen Alkalien, welche in der nächsten Zeit das Interesse vielfach in Anspruch nahmen, ließen eine vereinzelte Angabe über die Existenz einer organischen Verbindung, welche alkalische Eigenschaften besitzen sollte, unbeachtet bleiben. Erst spät (1814) wurde eine Abhandlung von Seguin über das Opium publicirt, welche dieser Chemiker schon am Ende des Jahres 1804 der Pariser Akademie vorgelegt hatte. Seguin zog das Opium mit Wasser aus, und fand, daß der Extract mit Alkalien einen Niederschlag gebe, welcher aus seiner Auflösung in Alkohol krystallisirte, dem Alkohol die Eigenschaft mittheile, den Weichensyrup zu grünen, sich in Säuren löse und durch Alkalien daraus wieder fällen lasse. Er bezeichnete diesen krystallinischen Körper als eine neue *matière végétale-animale* (stickstoffhaltige) *toute particulière*, ohne jedoch bestimmter ihre alkalischen Eigenschaften hervorzuheben. Er glaubte, dieser Körper sei in dem Opium an die Säure gebunden, deren Barytsalz man aus dem wässerigen Extracte des Opiums, nachdem die vorerwähnte Substanz mittelst Kali, Natron oder Ammoniak ausgeschieden worden sei, durch Zusatz von Barytwasser erhalten könne; dieses Barytsalz zerlegte er mit Schwefelsäure, und erhielt so eine Auflösung einer vegetabilischen Säure, welche Eisenvitriollösung roth färbte; diese Säure bezeichnete er gewöhnlich als *acide de l'opium*, gab aber auch an, er sei geneigt zu glauben, sie sei vielleicht nur Äpfel- oder Essigsäure, welche durch eine Beimischung oder einen anderen Umstand modificirt sei.

Die allgemeinere Aufmerksamkeit auf die Existenz organischer Basen erregte erst eine Abhandlung Serturner's „über das Morphinum, eine neue salzfähige Grundlage, und die Meconsäure, als Hauptbestandtheile des Opiums“, welche 1817 publicirt wurde. Aus dem mit Wasser (oder besser, wie er in einem Nachtrage bemerkte, mit verdünnter Essigsäure) bereiteten Extracte des Opiums fällte er mit Ammoniak das Morphinum, und reinigte es mittelst Alkohols; er bewies seine basischen Eigenschaften, und erklärte es für ein wahres Alkali, welches sich zunächst dem Ammoniak anschliese. Er untersuchte auch die Meconsäure genauer, und gab an, man könne sie durch Sublimation reinigen (daß hierbei eine andere Säure entsteht, fanden Pelletier und Robiquet 1832). Den von Derosne erhaltenen krystallisirbaren Körper hielt er damals für basisch meconsaures Morphinum. Letztere Ansicht widerlegte Robiquet noch 1817, und erwies die Existenz

zwei verschiedener basischer Körper im Opium, von welchen der eine nach Sertürner als Morphin (wofür Gay-Lussac Morphin vorschlug), der andere als Narfotin bezeichnet wurde.

In den nächsten Jahren, nachdem diese Entdeckung Sertürner's bekannt geworden war, arbeitete eine große Zahl von Chemikern an der Auf-  
findung von vegetabilischen Salzbasen. Ein Register über die Entdeckung aller hierhergehörigen Substanzen ist hier nicht zu geben; hervorzuheben sind hier nur die Verdienste, welche sich zu jener Zeit besonders Pelletier und Caventou um diesen Theil der Pflanzenchemie erwarben. Sie entdeckten 1818 das Strychnin, 1819 das Brucin und, gleichzeitig mit Meißner, das Veratrin, 1820 das Chinin und Cinchonin, u. a.; Pelletier untersuchte auch zuerst, gemeinschaftlich mit Dumas (1823), die quantitative Zusammensetzung einer größeren Anzahl von organischen Basen genauer.

---

## Verbesserungen und Zusätze.

### I. Theil.

- Seite 35, Zeile 16 von unten, lies »Salmiak« statt »Alaun«.  
Ebendasselbst, Zeile 14 von unten, lies »Alaun, ist« statt »Salmiak, ist sehr«.  
Seite 56, Zeile 14 von oben, lies: »de investigatione perfectionis metallorum oder De investigatione magisterii«.  
Seite 74, Zeile 5 von oben, lies: »wie das Compound of Alchymie oder Liber duodecim portarum«.  
Zu Seite 175, Zeile 1—3 von unten: Es ist hier unrichtig angegeben, daß Kunkel die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Verdichtung von Feuermaterie zugeschrieben habe; er berichtet nur, daß dies seiner Zeit die fast allgemein herrschende Ansicht war (vergl. Theil III, Seite 125 f.).  
Seite 176, Zeile 3 von unten, lies 1679 statt 1689.  
Seite 193, Zeile 3 u. 4 von oben, lies »zuerst 1723« statt »erst nach des Verfassers Tode (1738)«.  
Seite 199, Zeile 7 von unten, lies »die« statt »die Möglichkeit der«.  
Seite 236, Zeile 21 von oben, setze zu: »— Das von Cavendish über seine Arbeiten geführte Tagebuch ist theilweise in dem Report of the British Association for the Advancement of Science for 1839 publicirt.«  
Seite 242, Zeile 20 von oben, lies »Wasserstoff« statt »Wasser«.  
Seite 260, Zeile 17—19 von oben, lies »Er zeigte, daß bei der Reduction der edlen Metalle Feuerluft frei wird« statt »Er zeigte, daß — — — werdm«.  
Seite 269, Zeile 3 von unten, lies »genaueren« statt »genauen«.  
Seite 336, Zeile 11 von oben, lies »quantitative« statt »qualitative«.  
Zu Seite 347, Zeile 17 von oben. Es ist hier unrichtig angegeben, Klaproth habe das Aufschließen mittelst kohlen-sauren Baryts zuerst angegeben. Vergl. Theil IV, Seite 72 f.  
Seite 355, Zeile 8—11 von oben, lies: »sein Manuel de l'essayeur erschien zuerst 1799, und wurde 1800 von Wolf in die deutsche Sprache übersetzt (Handbuch der Probirkunst) und von Klaproth mit Anmerkungen begleitet« statt »eine Anleitung — — — heraus«.  
Seite 364, Zeile 3 von unten, setze zu: »Dalton starb 1844«.  
Seite 382, Zeile 4 von unten, schalte ein: »1802 erschien von ihm A Syllabus of a course of lectures on Chemistry, delivered at the Royal-Institution of Great-Britain«.

Seite 401, Zeile 3 von unten, lies: »Pontin zu der Untersuchung des Ammoniumamalgams (1808)« statt »des Ammoniumamalgams (1808)«.

Seite 428, Zeile 9 von unten, lies »später« statt »jetzt«.

## II. Theil.

Seite 12, Zeile 4 von unten, setze zu: »Als sein Todesjahr wird 1678 angegeben«.

Seite 28, nach Zeile 19 von oben, schalte ein:

Seit Welcker's Empfehlung sind die Sicherheitsröhren in häufigerem Gebrauch, aber schon im 17. Jahrhundert kannte sie Glauber, und wandte sie wie ein Sicherheitsventil an. Seine Furni novi philosophici (1648) enthaltn im fünften Theile folgende Stelle: »Es werden Stöpsel in die Phiolen geschliffen, darin man etwas sigiren will, auf daß man solche nicht verlutiren darf, sondern nur den Stöpsel darein setzet, und ein bleyern Hütlein darauf hendet, wosern die spiritus durch übel Regierung des Feners zu stark getrieben würden, das Glas nicht zerspringe, sondern den Stöpsel etwas auffheben und Luft schöpfen könne, weilten denn solcher mit einem bleyern Hütlein beschweret ist, alsobald wieder darauf siset, und die Phiol wieder geschlossen ist, und ist dieser Modus, die Phiolen zu stopffen, viel besser, als wann solches mit Kurck, Wachs, Schwefel oder anderen Dingen geschehen wäre; denn wenn ja übersehen wird, daß das Feuer zu stark gehet, gleichwohl das Glas nicht brechen kann, sondern so oft der spiritus zu viel werden, der Stöpsel nur ein wenig ausläßt, und das Glas ganz bleibt. Wiewol nun dieser modus besser als der bekandte ist, so ist doch noch ein besserer, die spiritus zu halten, und doch kein Glas brechen kann. Nemlich dieser, daß man eine krumme gläserne Röhren machen lasse, nach beygesetzter Figur« (es ist eine U förmige Röhre abgebildet, die auf eine Phiole paßt), »in welcher Bauch man ein oder zwei Loth Mercurii vivi leget, und setzet diese Sackröhren mit dem Mercurio auf die Phiol, darin die materi zu fixiren ist, und verlutire solche auf die Phiol, so kann die Phiol nimmermehr brechen.«

Seite 44. Die Anwendung des Löthrohrs zu chemischen Zwecken geschah schon früher, als am angeführten Orte angegeben ist. Weniger gehört hierher, daß schon in dem Liber mutus (vergl. Theil II, Seite 224), welches in Mangets' (1702 erschienenen) Bibliotheca chemica aufgenommen ist, über dessen Alter und Verfasser man aber nichts weiß, ein Alchemist abgebildet ist, welcher ein Glasgefäß mit dem Löthrohre zuschmilzt. Aber ich habe gefunden, daß schon Stahl sich des Löthrohrs ganz chemisch bediente; in seinem (1702 zuerst erschienenen) Specimen Becherianum beschreibet er das Verhalten des Antimonkalks und des Bleikalks, wenn sie auf einer Kohle mit einem tubulo caementatorio aurifabrorum (»Löthrohrchen« verdeutlicht er noch ausdrücklich) erhitzt und reducirt werden.

Seite 49, Zeile 15 von unten, setze zu: »Th. v. Saussure starb 1845«.

Seite 52, Zeile 4 von oben und 10 von unten, setze »im IV. Theile« statt »im III. Theile«.

- Seite 98, Zeile 11 von oben, schalte nach »Reflexionsgoniometers« ein »(1810)«  
 Seite 100, Zeile 1 von unten, streiche von »wurde er ic.« bis »Jahre« Zeile 11  
 von unten der folgenden Seite.  
 Seite 126, Zeile 12 von unten, streiche weg »1639«.  
 Seite 172, Zeile 6 von unten, lies »alchemistische« statt »juristische«.  
 Seite 221, Zeile 1 von oben, lies 1670 statt 1750.  
 Seite 300, Zeile 2 von unten schalte hinter »vier« ein »auszugsweise«.  
 Zu Seite 362, Zeile 4 von oben. Metallfällungen sind schon vor Basilius  
 Zeit beobachtet worden. So kannte schon Theophrast die Fällung  
 des Quecksilbers durch Kupfer (vergl. Theil IV, Seite 172).

### III. Theil.

- Seite 64, Zeile 4 von unten, lies »potissimum« statt »postissimum«.  
 Seite 92, Zeile 7 von unten, lies 1725 statt 1742.  
 Seite 94, Zeile 15 von oben schalte hinter ferrum ein: »Anhangsweise handelt  
 er das Quecksilber bei dem Silber ab«.  
 Seite 96, Zeile 3 von oben, streiche weg »später gemachte«.  
 Seite 191, Zeile 7 von oben, lies »Sylvius'« statt »van Helmont's«.  
 Seite 270, Zeile 15 von oben, lies »zu wenig beachtete« statt »gar nicht mehr  
 benutzt«.  
 Zu Seite 306, Zeile 9 bis 5 von unten. Schon Stahl erwähnt in dem Spe-  
 cimen Becherianum (1702), daß braunes Vitriolöl bei dem Kochen  
 farblos wird.