

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 Heraculus, 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; ebenja 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 quinte essentiae 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 Basilius 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 Eyß, 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 wählender 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 unzersezt 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-

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 Engländers 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 kohlen-saures 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 schwefliger (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 soulfre 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 schwefligem (brennbarem) 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. S. S. 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 fände. 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 Bierhefe (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 Weinhefe, 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. Sarcrochemisten.

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 versetze die in Gährung zu bringende Masse in einen dem seinigen 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 abgesondert 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 instituitur, 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 Gährungerscheinungen, 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 acidis 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 salicidarum vinculi dissolutionem; illius autem, spiritus acidum cum lixivioso sale coagulatio, aliove subjecto concentratio, adeoque cum ipsius 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 élève 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 céderoient à la pointe de l'acide, comme un morceau de laine ou de cotton céderoient 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. Lemery's An-
sichten.

Was nach Lemery'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 precipite 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 Lemery 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 cuiusvis 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, Oehl 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 Verwickelung 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, Oehl 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 hinreichende, 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 Schwefel-
säure.

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, ergiebt 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 Eponymii 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 gefehlischen Pharmacopöe, des Dispensatorii pharmacorum omnium, eingeschaltet. Hiernach sollen gleiche Theile dreimal rectificirten Weingeistes und Vitriolöles während zweier Monate digerirt, und dann im Wasser- und Aschenbade abdestillirt werden; das

Destillat bestehe aus zwei Flüssigkeiten, deren obere abgefondert 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 [Vitriol(säure) acerrimi] ℥β., spiritus vini rectificati ℥j.; misce in retorta vitrea et destilla in furno arenae, donec liquore [qui primo homogeneous videtur] avocado, 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
mittelfst 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 nachgeschiedenen 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 Lomax 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 *Coronette*, 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 limpidam 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 Chemiae* (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 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 gesehen 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 Pêther* 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, Bitriolöl 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 Benzoeäther, 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 superficiariam 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 Hellot 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 étherée; 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

Scheele's Ansichten.

Bestandtheil enthalte, war Scheele; 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 Aetzkali 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 stibildendem 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 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 Sauerstoffäthern nur dann salzartige Verbindungen (Aether der Sauerstoffäthern) 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

Weinöl.

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 Argemintmittel 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 chimie, 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 Hellow, 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, indem 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 betrachteten. 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 spezifisches 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, entspreche 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 rectificato, 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 nosillum 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 absonst the Producibleness 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.
