

Organische Säuren.

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

Einführung.

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

Essigsäure.

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

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

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

Essigsäure.
Methoden, sie rei-
ner darzustellen.

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

Entstehung bei der
trocknen Destilla-
tion organischer
Substanzen.

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

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

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

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

Bildung und Con-
sitution.

Essigsäure.
Bildung und Con-
stitution.

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

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

Essigsäure.
Bildung und Cons-
titution.

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

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

Essigsäure.
Bildung und Cons-
titution.

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

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

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

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

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

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

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

Essigsaures Kupfer-
oxyd.

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

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

Essigsaures Zink-
oxyd und Eisenoxyd.

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

Essigsaures Kali.

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

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

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

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

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

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

Aceton.

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

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

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

Merzen.

geistige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und starkem Geschmack übergehe.

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

Aceton.

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

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

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

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

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

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

Weinsteinsäure.
Frühere Erfahrungen
gen und Ansichten
über den Weinstein.

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

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

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

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

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

Entdeckung der Weinsteinensäure.

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

Neutrales weinsteinsaures Kali.

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

Tartarus boraxatus.

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

Weinsteinsaures Natron-Kali.

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

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

Weinsteinsaures
Natron + Kali.

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

Weinsteinsaures
Antimonoxyd
Kali.

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

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

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

Brenzweinsäure.

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

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

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

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

traubensäure.
Frühere Erfahrungen
über das
Sauerkleesalz.

Drallsäure.
Frühere Erfahrungen über das Sauerkeesalz.

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

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

Entdeckung der Drallsäure.

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

Entdeckung der
Dralsäure.

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

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

Ansichten über
ihre Constitution.

Oxalsäure.
Ansichten über ihre
Constitution.

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

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

Zuckersäure.

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

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

Schleimsäure.

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

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

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

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

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

Kampfer säure.

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

Kork säure.

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

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

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

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

Korksäure.

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

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

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

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

Benzoësäure.

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

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

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

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

Bernsteinsäure.

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

Bernsteinsäure.

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

Ameisensäure.

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

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

Die künstliche Bildung von Ameisensäure aus anderen organischen

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

Ameisensäure.

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

Milchsäure.

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

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

Milchsäure.

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

Citronensäure.

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

Schwefelsäure.

Äpfelsäure.

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

Gallussäure.

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

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

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

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

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

Scheele machte schon darauf aufmerksam, daß die Gallusäure bei der trocknen Destillation einen Sublimat gebe, welcher gleichfalls den Eisenvitriol niederschlage; er berichtet diesen letzteren Umstand als etwas Merkwürdiges, und scheint also den Sublimat nicht für eigentliche Gallusäure gehalten zu haben. Dies schlossen auch nach Scheele's Versuchen mehrere andere Chemiker; so Berthollet in seiner *Statique chimique* (1800). Andere hielten die sublimirte Säure für reine Gallusäure; so Fourcroy schon 1794 in seinen *Elemens d'histoire naturelle et de chimie*, und die meisten Chemiker, namentlich Berzelius 1814, welcher zuerst die quantitative Zusammensetzung der Gallusäure zu bestimmen suchte. Einen Unterschied zwischen der sublimirten und der eigentlichen Gallusäure fand Bräconnot 1831, was Pelouze 1833 bestätigte.

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

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

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

Honigsteinsäure.

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

Blausäure;
Cyan.
Entdeckung des
Berlinerblaus.

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

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

Entdeckung des
Berlinerblaus.

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

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

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

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

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

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

Frühere Ansichten über die Constitution des Berlinerblaus.

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

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

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

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

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

Entdeckung des
Blutlaugensalzes.

Das so erhaltene phlogistisirte Alkali (das Blutlaugensalz) hielt man

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

Entdeckung des Blutlaugensalzes.

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

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

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

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

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

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

Entdeckung der Blausäure.

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

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

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

Untersuchung der
Blausäure.

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

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

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

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

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

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

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

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

Entdeckung der
Schwefelblausäure.

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

Entdeckung des
Cyans.

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

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

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

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

Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen.

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

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

Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen.

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

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

Harnsäure.

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

Harnstoff.

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

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

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