IV.

*Bemerkungen über die Verbindungen der Säuren
mit basischen und indifferenten Substanzen;*

v o n

Dr. FR. SERTUERNER in Einbeck.

V o r e r i n n e r u n g.

Ich lege die folgenden Bemerkungen, und die, welche ich ihnen in einer zweiten Abhandlung nachschicke, nicht ohne alle Beforgniß in diesen Annalen nieder, nicht aus Mangel an Ueberzeugung, sondern aus Furcht, daß es mir nicht gelungen sey, mich verständlich zu machen. Denn sie enthalten nur Theile eines Gegenstandes von unermesslichem Umfange, welcher nur im Zusammenhange klar und befriedigend aufgefaßt werden kann. Ein solcher Gegenstand ist um so schwerer zu behandeln, je mehr wir von der Wahrheit der Sache durchdrungen die Lücken fühlen, die des Raums und großen Umfangs wegen nicht ausgefüllt werden konnten. Das Abspringen von einem Gegenstand zum andern muß als eine Folge hiervon angesehen werden, indem mein Ziel nicht ohne Berührung verschiedener Gegenstände erreicht werden konnte.

Sertürner.

[Dieser Vorerinnerung habe ich von meiner Seite noch einige Worte beizufügen; denn in der That weiche ich bei
Annal. d. Physik, B. 60. St. 1. J. 1818. St. 9. C

gegenwärtigem Aufsatze von der Regel ab, individuelle Ansichten und Hypothesen in diese Annalen nicht anders aufzunehmen, als wenn sie Schritt vor Schritt auf genau dargestellte Versuche und Beobachtungen gegründet werden. Dafs der Herr Verf. dieses wenn auch nicht ganz unterlassen, doch auf keine befriedigende Weise gethan hat, darin dürfte er wie es mir scheint, den Grund zu suchen haben, wenn seine Ueberzeugung die Anderer nicht herbeiführt. Was sollte auch wohl aus unsern Erfahrungswissenschaften werden, wenn wir uns das Begründen von Ansichten, welche die ganze Wissenschaft umfassen, so leicht machen wollten! Dafs *manches* sonst Schwierige sich leicht aus einer Ansicht erklären lasse, ist kein Grund für sie, denn das leistet fast jeder nur flüchtige Gedanke. Es mufs sich *alles*, und zwar *nach Zahl, Maafs und Gewicht genau bestimmt*, aus ihr ableiten lassen, wenn sie die richtige ist; und dafs sie dieses leistet, mufs derjenige nachweisen, der eine neue Ansicht begründen will. Dafs Schwefelsäure und Alkohol durch blofses Zusammengiessen eine neue Säure bilden, (des Herrn Verf. *Weinsäure*, welches überdem kein gut gewählter Name ist, so wenig als der *Wassersäure*, statt Wasser haltende-Säure), das hätte durch mannigfaltig abgeänderte *Versuche* müssen dargethan werden, und der Herr Verf. durfte sich nicht damit begnügen, dieses anzunehmen, weil *Er* sich bei der Aetherbildung daraus *manches* sonst Ihm Unerklärbare erklären kann, wie Er uns versichert; und blofse Analogie mit dieser ist ein zu lockerer Grund, um darauf die Wirklichkeit vieler sogenannter *Weinsäuren* zu gründen. Dafs die Anziehung zwischen zwei Körpern A und B einseitig seyn, und zum Beispiel A den Körper B anziehen könne, indess B nicht den Körper A anziehe, ist ein Gedanke, den schwerlich Physiker dem Herrn Verf. zugeben werden: will Er ihn ohne hinlängliche Begründung zu der Grundlage seiner Stöchyologie machen, so giebt er dieser wenig Festigkeit.

Doch genug der Andeutungen für den Hrn Verf., dessen Scharfsinn und Eifer ich durch diese Aeußerungen ehrend anzuerkennen glaube. Seiner kühnen und glücklichen Deutung verdanken wir die Kenntniß eines neuen Alkalis und einer neuen Säure im Pflanzenreiche, des Morphiums und der Mekonsäure. Dennoch wird er, wie wir alle, die Ueberzeugung sich nicht verdunkeln lassen dürfen, daß es das Schwierigste in der Wissenschaft ist, eine neue umfassende Ansicht aufzustellen und zu *bewähren*, und daß, wer diese Arbeit sich leicht machen und sie auf ein Aneinanderreihen von Meinungen einschränken zu können meint, nicht erwarten dürfe, gehört zu werden. *Gilbert.*]

In meinen beiden Abhandlungen, über das Opium, das Morphium und die Mekonsäure, B. 55. S 56. und B. 57. S. 183. dieser Annalen (Jahrg. 1817 St. 1. und St. 10.) finden sich einige Hindeutungen über die Verbindung, welche die Säuren mit den indifferenten Substanzen darstellen, bei denen ich mich auf noch nicht bekannte Erfahrungen bezog, ohne diese näher zu bezeichnen. Ich will diese hier in der Kürze erläutern — Im J. 1806 fand ich in Folge der Erscheinungen, welche die Bildung des Schwefel-Aethers begleiten, und die mir in der Theorie unerklärbar schienen, daß die Schwefelsäure durch bloßes Zusammenmischen sich mit Alkohol zu einer besondern selbstständigen, durch keine Salzbasis zersetzbaren Säure vereinige, welche ich *erste Schwefel-Weinsäure* (*Acidum prot-oenothionicum*) nenne. Denn nur durch Annahme einer innigen Veeinigung der Säure mit dem Alkohol,

welche die Wärme nicht ganz wieder zu trennen im Stand sey, wurde hier alles erklärlich. So wie es nun aber eines kleinen Funkens bedarf, um in einer großen Masse Brennstoff die Entzündung einzuleiten, so führte mich auch diese Erfahrung schnell weiter. Dafs sich auch die übrigen mächtigen Säuren nicht allein mit dem Alkohol, sondern auch mit andern organischen Substanzen, als Zucker, Gummi, Fettarten, unter vorsichtiger Behandlung vereinigen, und mit ihnen ebenfalls mehr oder weniger dauerhafte, in vieler Hinsicht merkwürdige *saure* Körper darstellen, welche bis zu diesem Augenblick übersehen sind, war zu vermuthen und bestätigte sich bald. Durch sie wird das Feld der Chemie in praktischer und in theoretischer Hinsicht erweitert. Es ist merkwürdig und für sie charakteristisch, dafs kein Reagenz eine Spur von den Substanzen andeutet, woraus diese neuen Säuren bestehen, und dafs z. B. in den Schwefel-Weinsäuren und ihren Salzen weder Blei- noch Baryt-Auflösungen die Gegenwart der Schwefelsäure durch Trübung anzeigen. Es haben sich in der That schon einige Chemiker mit solchen Säuren und ihren Salzen beschäftigt, sie wurden aber hierdurch irre geführt.

Herr Prof. Trommsdorff entdeckte und erkannte in der neuern Zeit eine wirkliche direkte Verbindung des Alkohols mit einer Pflanzensäure; dieses ist, so weit mein Wissen reicht, das erste Mal, dafs einer solchen Verbindung, welche sich

mit den Salzbasen ohne Zerfetzung verbindet, gedacht wird. Die mächtigen mineralischen Säuren lassen sich leichter mit ihm vereinigen, weil sie die Wärme zu verdrängen im Stande sind; denn der Alkohol ist ein Thermit, worin die Wärme den Alkohol gefesselt hält. Mit den Hydraten gelingt die Verbindung eher, weil in ihnen das Wasser nicht so fest gebunden ist, wie die Wärme in den Thermaten. Doch waltet hier noch ein Umstand ob, den ich an einem andern Orte aufklären werde.

Die Beleuchtung dieses Gegenstandes führt weiter, und zieht mit einem Male von so vielen bisher unerklärbaren Erscheinungen z. B. der Aether- und der Stärkezucker-Bildung den Schleier weg, und stellt diese uns als eine Folge der auf einander wirkenden Stoffe dar etc. Man glaubt, daß der Alkohol fähig sey, die Säuren analog den Salzbasen zu neutralisiren, weil man die wirklichen Verbindungen des Alkohols mit den Säuren (*Weinsäuren*) überfah, dafür die *Aetherarten* substituirt, und diese auf unrichtige Praemissen gegründete Ansicht weiter verfolgte, indem man sie auf die Verbindungen der Salzbasen zurückführte, und diese mit ihnen zu vergleichen suchte. Es ist ein auf Theorie und Erfahrung gestütztes Grundgesetz, daß eine *indifferente nicht mit basischer Beschaffenheit* begabte, und noch weniger acide Substanz, z. B. Wasser, Wasserstoff, Schwefel, Alkohol, Stickstoff etc. die acide Eigenschaft einer Säure nicht gänzlich zu

vernichten im Stande ist *). Die Substanz, welche als das Product einer solchen Verbindung erscheint, muß den Gesetzen der Elementaranziehung zu Folge, stets *acide* seyn, und dieses bestätigt das oben angedeutete. Denn die Eigenschaft zu neutralisiren, ist nur den Salzbasen, und besonders den im Wasser auflöslichen eigen. Hiermit fallen alle unsere früheren Begriffe über *basische* und *acide* Beschaffenheit weg, welche auch außerdem nicht feststehen, und einer Aufklärung bedürften **).

- *) Zu den *indifferenten Substanzen* zähle ich allen, was nicht die neutralisirende Eigenschaft besitzt, sich mit den Salzbasen nicht als Säure verbindet, mit den mächtigern Säuren aber eigene durch Salzbasen (gewöhnlich) nicht zersetzbare Säuren giebt. Die Verbindungen des Alkohols mit den mächtigen Säuren verknüpfen dieses am besten. Ihnen reihen sich die den Weinsäuren analogen *Säure-Hydrate* oder *Wassersäuren* an, welche sich dadurch von den Weinsäuren unterscheiden, daß sie sich nur mit mindermächtigen Salzbasen unzersetzt verbinden, mit den mächtigern aber zerfallen und das Wasser fahren lassen. Ganz so wie die *indifferenten* Stoffe sich zu den mächtigen Säuren verhalten, verhalten sich auch die *aciden*. Beispiele sind die *Doppelsäuren*. Strenge Regeln giebt es fast nirgends, und auch hier nicht.

Sertürner.

- **) Statt Verwandtschaft sage ich richtiger *Elementar-Anziehung*, da alle chemische Erscheinungen Folgen der Anziehung der Elemente (Atome) sind, und die Lehre von den chemischen Kräften nenne ich *Stöchiologie*. Indess die *Stöchiometrie* nur lehrt, daß es so ist, zeigt die *Stöchiologie*, warum es so ist und nicht anders seyn kann; sie ist die Ba-

Man lützte sich bei Erweiterung dieser Begriffe bei den Säuren auf die Hydrotionsäure, Blausäure, oxydirte Salzsäure etc., bei den Salzbasen hingegen, auf die Säure enthaltenden völlig neutralen *Aetherarten*, weil in ihnen die Qualität

sis der Chemie, und umfaßt diese ganze Wissenschaft als rein wissenschaftliches Lehrgebäude. Ihre Hauptgesetze stützen sich auf den Grund der verschiedenen Neigung der Grundformen der Körper (Atome). Es kann z. B. eine innige und feste Verbindung existiren, wo nur Neigung von der einen Seite, von der andern aber nur geringe oder gar keine da ist (?). In diesem Falle ist das eine Glied dieser Verbindung mehr oder weniger passiv und frei, und zeigt sich durch mehrere seiner Eigenschaften vorherrschend, während das active Glied der Verbindung seine Qualitäten in dem Grade einbüßt, in welchem es seine Kraft dazu verwendet, die passiven Theile zu fesseln (?). So herrscht das Oxygen in den Säuren, das Radical aber in den Salzbasen vor; daher das gierige Streben zwischen Säure und Salzbase. Die Größe dieses Mißverhältnisses und die Größe der Neigung zwischen Oxygen und Radical bestimmt die Mächtigkeit der Säuren und Salzbasen.

Der Gegenstand ist nicht von der Art, daß er sich kurz auffassen läßt; daß aber diese Ansicht einer Verschiedenheit der Neigung in der Natur gegründet sey, zeigen die Resultate. Denn auf diesem Wege ist es möglich, aus den Eigenschaften der Körper auf ihre Bestandtheile zu schließen und der Erfahrung zu zeigen, wohin sie ihr Streben richten muß, und welchen präsumtiven Erfolg sie sich von ihren Versuchen versprechen darf. Hieraus wird es begreiflich, warum das Acide von dem $+$ Pole, der Gegensatz von dem $-$ Pole der Säule angezogen wird; warum ferner einige Substanzen

der Säure durch den Alkohol gleich einer Salzbasis vernichtet erscheint. Allein diese Aetherarten (*Thermate*) enthalten nur Theile des Alkohols oder wenigstens den Alkohol unter einer veränderten Gestalt, und es läßt sich überdem erweisen, daß, da weder die Trennung der beiden Glieder, so wie

(Arsenik, Schwefel) mit dem Sauerstoff eine Säure geben, andere dagegen z. B. Blei, Calcium mit ihm in demselben Verhältnisse Salzbasen liefern; und warum endlich Säure und salzfähige Grundlage sich so innig zu verbinden streben. Nur hierdurch wird es überhaupt begreiflich, was Säure und Salzbasis ist. Mit dem Wasserstoff, dem Schwefel und dergleichen Dingen hat es eine ähnliche Bewandniß. Daß der Schwefel mit dem Wasserstoff Saure bildet, verliert alles Wunderbare, wenn wir erwägen, daß der Schwefel selbst saure Eigenschaften besitzt, die Alkalien sättigt, und eine Säure auf einer niedrigen Stufe (Säureoxydul) darstellt. Er würde eben so wie andere Säuren, und noch stärker wie die Hydrothionsäure sauer reagiren, wenn er im Wasser auflöslich wäre. Diese Eigenschaft, Auflösbarkeit oder Mischbarkeit mit Wasser, ertheilt ihm der Wasserstoff, und somit die Eigenschaft das Lackmus zu röthen. Es ist ein schon oben angeführtes Grundgesetz, daß ein nicht mit basischer Eigenschaft begabter Körper (Wasserstoff) die Säuren nicht sättigen könne. Diesem zu Folge, muß der acide Schwefel, mit dem indifferenten Wasserstoff eine Säure, mit den Salzbasen aber Salze geben. Die Hydrothionsäure läßt sich daher mit den Weinsäuren vergleichen; ihr ist der Schwefel (Säureoxydul) was diesen die Schwefelsäure (Säurehyperoxyd) ist. Der Blausstoff, dessen saure Natur in dem *Thermat* durch die Wärme geschwächt und neutralisirt ist, gehört auch hier hin. *Sertürner.*

bei den Salzen durch mächtige Salzbasen erfolgt, noch eine Wiedervereinigung der getrennten Stoffe zu Aether möglich ist, sich die Sache anders verhalten muß. Wie? das läßt sich in folgenden allgemeinen Sätzen auffassen.

Der Alkohol und fast alles, was zu den indifferenten und aciden Stoffen der belebten und unbelebten Natur gehört, ist nicht fähig, eine Säure zu sättigen, und die acide Eigenschaft völlig zu beschränken. Diese Körper verbinden sich aber in den meisten Fällen mit den mächtigen Säuren nach Art der Salzbasen, ohne im Geringsten von ihren Bestandtheilen außer dem Wärmestoff oder dem Wasser etwas einzubüßen. Das hieraus entspringende Product ist aber stets *acide*, und unterscheidet sich auch sehr oft dadurch von den Salzen, daß es keine Trennung seiner Bestandtheile durch eine mächtige *wirkliche* Salzbasis zuläßt. Es stellt in diesem Falle eine *eigenthümliche* Säure dar, welche nicht die entfernteste Aehnlichkeit mit der Säure besitzt, aus der sie hervorging, und dieser an Mächtigkeit nachsteht. Dieses beweisen die Weinsäuren, und alle ihnen verwandte aus einer mächtigen Säure und indifferenten Substanz bestehenden Säurearten *).

*) Die Weinsäuren stoßen den Satz: „daß der Alkohol, so wie die Salzbasen die neutralisirende Eigenschaft besitzen,“ durchaus um. Wer also die Wärme nicht als einen Bestandtheil der Aether annehmen will, muß wenigstens zugeben, daß die Aether, welche eine Säure einschließen, keinen Alkohol, sondern nur Elemente desselben enthalten. *Sert.*

Die *Subhydrate* und *Hydrate* oder die Verbindungen der Säuren mit dem ersten Antheile Wasser (einer indifferenten Substanz), als dem Antheile, welcher ihnen als Basis wesentlich nothwendig ist, haben die größte Aehnlichkeit mit den Weinsäuren, und gehören mit ihnen in eine Reihe, nur ist in ihnen das Wasser (die zweite Grundlage solcher Säuren) nicht so fest als der Alkohol in den Weinsäuren gebunden. Sie müssen den Weinsäuren analog *Wassersäuren* (?) genannt werden, denn sie verbinden sich ohne die geringste Zersetzung mit den mindermächtigen Salzbasen zu eigenen *wassersäuren Salzen*. Mit den mächtigen Salzbasen thun sie dieses nicht, weil diese ihre zweite Grundlage, das Wasser, überwältigen und austossen. So kennen wir wohl schwefel-wassersäure aber keine wirkliche schwefelsäure Alaunerde: denn die Alaunerde ist nicht im Stande, das Wasser von der Schwefelsäure zu verdrängen. Auch läßt sich durch die Proportionslehre nachweisen, daß die Schwefelsäure eine größere Menge Alaunerde binden müßte, als sie thut; denn das Wasser beschränkt nicht allein die Mächtigkeit, sondern auch die Capacität der Säuren für die Salzbasen, so wie es der Alkohol in der Weinsäure thut. Die Wahrheit dieses Satzes beweiset der neutrale erste schwefelweinsäure Kalk, welcher in der Hitze in neutralen schwefelsäuren Kalk und freie Schwefelsäure zerfällt.

Da das Wasser so schwach an die mächtigen Säuren geknüpft ist, so verdrängen diese die mäch-

tigen Basen z. B. Baryt, Kali etc., und geben in Berührung mit der Schwefelwasserfäure, schwefelsaure Salze. Schwefelwasserfäure Salze der mächtigen Salzbasen existiren nicht. Die Hydrate derselben sind nichts als Verbindungen aus Wasser und Salz. In den Weinfäuren ist der Alkohol fester als das Wasser in den Wasserfäuren gebunden, daher geben sie ohne Ausnahme, sowohl mit den mächtigen als mindermächtigen Salzbasen weinsaure Salze, und wir haben nicht allein schwefelweinsaure Thonerde, sondern auch schwefelweinsäuren Baryt und Kalk.

Diese Erfahrung erklärt die Widersprüche, welche noch zur Zeit über sogenannte Chlorine- und Chlorine-Wasserstoffsaure Verbindungen herrschen. Die mindermächtigen Salzbasen, welche nämlich nicht im Stande sind, das Wasser von der Salzfäure zu verdrängen, verbinden sich mit ihnen zu salzwasserfauren Salzen, die mächtigen aber zu wirklichen salzfauren Verbindungen, indem sie wegen überlegener Kraft das Wasser von der Salzfäure verdrängen. Es erhellet hieraus, warum die Salze, welche ihre Säure als Wasserfäure enthalten, so leicht durch die Wärme zerlegt, die andern aber durch die Wärme nicht im geringsten geändert werden; denn die Wasserfäuren enthalten in dem Wasser eine Basis, folglich die Bedingung ihres Bestandes. Sie bedürfen also der Salzbasis nicht, denn sie sind daran nur als Wasserfäure geknüpft. Die Wärme thut weiter nichts, als daß sie die Salzbasis ver-

drängt, und sich an deren Stelle mit der gewässerten Säure zu einem *Thermat* vereinigt, in welchem die Wärme mit der Wässersäure gleich einer Salzbasen verbunden ist. Die Wässersäuren und die Weinsäuren besitzen stets eine geringere Mächtigkeit, als die mächtigen Säuren, woraus sie bestehen, weil das Wasser und der Alkohol ihre Capacität für die Salzbasen beschränkt *).

Die mächtigen Säuren geben, wie gezeigt worden, mit dem Alkohol die *ersten weniger mächtigen Weinsäuren*, von denen die meisten, wenn sie der Wärme unterworfen werden, in zwei Gebilde zerfallen, das der Wärme, *Aether-Thermat*, (z. B. Schwefeläther geht über), und das des Wassers *Säurehydrat*, (z. B. die *zweite* Schwefelweinsäure bleibt zurück.) Dieses Gebilde des Wassers zerfällt oft wieder an der Luft durch Einfaugen des Oxygens in eine dritte Säure, z. B. *dritte Schwefel-Weinsäure* und Schwefelsäure. Die beiden letztern Weinsäuren enthalten nur Bruchstücke des Alkohols, aber alle Elemente der Schwefelsäure; der *Aether* enthält dagegen nichts von den Bestandtheilen der Säure. Er muß daher als aus den Bruchstücken des

*) Die *flüchtigen Säuren*, welche ein Gebilde der Wärme sind, mit ihr als *Thermate* selbstständig bestehen, und des Wassers nicht bedürfen, gehören nicht hierher. Die Wärme ist ihnen eine hinreichende Basis. Das Gas oder der Dampf jener Säuren, d. h. der Säurehydrate (Salzsäure etc.) sind dagegen stets *Hydrat-Thermate*; in ihnen erscheint das Wasser als erste Basis. *Sert.*

Alkohols und der Wärme zusammengesetzt betrachtet werden. Es giebt hier jedoch vielfache Ausnahmen.

Die *Salze*, welche diese *neuen Säuren* mit den Salzbasen darstellen, sind fast alle sehr auflöslich, und werden noch interessanter durch die *Producte* (Gebilde), welche die Wärme aus ihnen gestaltet. Diese höchst merkwürdigen Säuren und ihre Salze lassen sich leicht darstellen, wenn man mächtige und concentrirte Säuren im Uebermaafs mit organischen Substanzen vorsichtig vereinigt, und die verdünnten Flüssigkeiten mit kohlen Säurem Kalk, Baryt, oder einer andern Basis sättigt, und mit einem überschüssigen Zusatz dieser Oxyde bei gelinder Wärme abraucht. Diese Säuren liefern bei der Destillation saure und ätherartige Producte, ihre Salze noch andre merkwürdige Säuren, welche mit der Mekonsäure, der Bernstein Säure und der Rhus Säure *) einige Aehnlichkeit haben **).

Die neutralen *Aetherarten*, welche eine Säure enthalten, sind mit den binären stets aciden Verbindungen aus Alkohol und Säure nicht zu verwech-

*) Diese der Bernstein Säure ähnliche Säure findet sich in Menge auf den im Winter reifenden Früchten des Hirschkolben-Sumachs (*Rhus typhinum*). Sie hat in gewissen Fällen eine grössere Neigung zum Blei als die Schwefel Säure. Mehreres hiervon nächstens. *Sert.*

**) Mehr von der Darstellung der Weinsäuren im Anhang zu diesem Aufsatz. *S.*

seyn; sie sind dreifache Verbindungen, in denen ein Inponderabil, die Wärme, als wirklicher Bestandtheil nach Art der wägbaren Materien auftritt, und mit Hülfe des veränderten Alkohols die Säuren stärker gefesselt hält, als es die Salzbasen zu thun vermögen, die daher die Trennung der Bestandtheile des Aethers nur schwer bewirken. So z. B. ist die wirkliche Verbindung aus möglichst wasserfreiem *Alkohol* und *Salzsäure acide*, und stellt eine den Schwefel-Weinsäuren analoge Säure von geringerer Mächtigkeit als die Salzsäure dar. Der Salzäther ist etwas ganz anderes, nämlich ein Product, welches aus der durch die Wärme zerstörten Salz-Weinsäure hervorgegangen ist, und folglich, so wie der Schwefeläther, ein Gebilde der Wärme, in welchem die Wärme eine mächtige Rolle spielt, indem sie in Gesellschaft der veränderten Elemente des Alkohols die Säure dieses Aethers neutralisirt, und so stark gefesselt hält, daß ihr die mächtigsten Salzbasen hierin nachstehen. Ich nenne diese Verbindungen, in Uebereinstimmung mit den Subhydraten und Hydraten, *Thermate* und *Subthermate*, weil ihnen die Wärme ein eben so nothwendiger Bestandtheil ist, als jenen das Wasser.

Viele Verbindungen, die wir *Hydrate* nennen, entsprechen dieser ihrer Bezeichnung nicht; denn ein wahres *Hydrat* ist die Verbindung einer Substanz mit dem *Eisthermat* (Wasser). Die Wärme ist in diesen Verbindungen ein eben so wichtiger und activer Bestandtheil als das Eis. Dieses sind

die wahren Hydrate. Hiervon müssen wohl unterschieden werden die Verbindungen, die keine Wärme als Bestandtheil, sondern blos Eis enthalten, z. B. *Salzkrystalle*. Dieses erklärt sehr einfach und völlig genügend, warum mehrere Körper bei ihrer Verbindung mit Wasser einen hohen Grad von Kälte oder Wärme erzeugen. Trifft nämlich eine Substanz, welche große Neigung zum Wasser oder Eisthermat hat (krySTALLISIRTER salzsaurer Kalk) das Eis an, so zwingt das Salz, um bildlich zu reden, wegen seiner Neigung zum Eisthermat (Eis und Wärme) die in der Nähe sich befindende Wärme mit dem Eis in Verbindung zu treten, und damit das Eisthermat darzustellen, um seine Neigung zu befriedigen. Das mit dem Eisthermat gesättigte Salz stellt alsdann erst ein wirkliches Hydrat dar. Daher die Kälte, welche um so heftiger seyn muß, je größer die Neigung des Salzes zu dem Thermate ist, und je weniger Wärme in der Nähe ist, d. h. je kälter die Mischung zuvor war. Tritt dagegen mit Eisthermat eine Substanz z. B. Kalk zusammen, welche zum Eis eine größere Neigung hat, als die geringe Wärmemasse des Wassers oder Eisthermats entgegen zu setzen vermag, so überwältigt sie die Wärme, und verbindet sich an ihrer Stelle mit dem Eise. Das feste Kalkhydrat ist folglich kein Hydrat sondern Calciumoxyd mit Eis verbunden (KrySTALL des Calciumoxyds); daher hier die freiwerdende Wärme. Diese Verbindungen, welche das Hydrogenoxyd in der Form des Eises enthalten, müssen

sonach streng von den Hydraten oder den Verbindungen, welche das Eis mit Wärme (d. i. als Wasser) gebunden enthalten unterschieden werden. Von diesen giebt es wieder Unterabtheilungen, wie gezeigt worden.

Ich komme nun wieder zu den *Thermaten*. Sie lassen sich am besten mit den Salzen vergleichen. Es giebt z. B. völlig *neutral* scheinende Verbindungen der Wärme mit völlig freien wasserlosen Säuren, z. B. die Thermate der Kohlensäure, der schwefligen Säure etc.; in ihnen ist die Wärme die einzige Basis. Eben solche Verbindungen der Wärme giebt es mit den Wasserfäuren, sie mögen völlig oder nur zum Theil mit Wasser gesättigt (Hydrate und Subhydrate) seyn, und in ihnen spielt das Wasser gewöhnlich die Rolle der Hauptbasis. Der Dampf der nicht rauchenden, d. h. völlig mit Wasser gesättigten Schwefelsäure (Hydrat) ist das Thermat der Schwefel-Wasserfäure; dagegen ist das Gas oder der Dampf der sogenannten trockenen Schwefelsäure die Verbindung der Wärme mit der nicht völlig mit Wasser gesättigten Schwefelsäure (Subhydrat). In dieser *trockenen*, gleich dem Amianth krystallisirten, flüchtigen *Schwefelsäure* scheinen die Wärme und das Hydrogenoxyd gemeinschaftlich die Basis zu vertreten, daher man sie als das Subhydrat-Thermat der Schwefelsäure, oder als die zum Theil sowohl mit Wärme als Wasser verbundene Schwefelsäure zu betrachten hat. Es giebt noch andere feste Verbindungen, welche Wärme,

und wie es scheint, auch Licht enthalten, (denn da, wo Wärme gebunden ist, kann auch Licht gebunden seyn). Hierher gehört der *Schwefel* etc.

Wie nothwendig manchen Substanzen die Wärme ist, um ihren Bestand zu sichern, zeigt unter andern die *Kohlen Säure*, (Thermat der Kohlen Säure), welche ein bloßes Gebilde der Wärme, oder einer andern Basis ist und wahrscheinlich zerfallen würde, wie dieses Alkohol und mehrere dergleichen Thermate thun, wenn es möglich wäre, ihr die Wärme, die in der gasförmigen Kohlen Säure Basisstelle vertritt, zu rauben, ohne ihr ein andres Aequivalent (Basis) dafür zu geben. Denn aus dem Verhalten der Kohle zu dem Oxygen und seinen Verbindungen, z. B. dem Sauerstoffgas (Thermat des Lichtoxyds) und der oxydirten Salzsäure geht klar hervor, daß zwischen beiden Substanzen nur geringe Neigung oder Verbindungs-Bestreben Statt findet, die vom Lichte übertroffen wird, da die Kohle das Licht- oder Feuer-Oxyd (Grundlage des Sauerstoffgases) nur durch den Beistand der Wärme zu zerlegen vermag. Die Wärme begünstigt das Verbrennen und leitet es ein, vermöge ihrer Neigung zur Kohlen Säure und zur Grundlage des Lichtoxyds. Die Verbindung der Kohle mit dem Oxygen kann daher nur unter der Herrschaft eines dritten Körpers vor sich gehen, und die Kohlen Säure ist deswegen jederzeit das Gebilde der Wärme oder einer andern Basis, weil die Kohle

für sich eine zu geringe Neigung zum Oxygen besitzt, um das Sauerstoffgas zu zerlegen *).

- *) Hierauf beruht auch zum Theil das räthselhafte Verhalten der oxydirten Salzsäure zur Kohle in Gegenwart einer großen Masse Wärme. Die *oxydirte Salzsäure* ist eine Doppel-Verbindung aus Licht- oder Feueroxyd und Salzsäure, so wie die *Salzsäure* eine Verbindung aus Salzsäure und Hydrogenoxyd. Da nun Kohle und Oxygen sich nur unter dem Beistande der Wärme oder einer andern Basis verbinden, oder vielmehr die Verbindung des Oxygen zerlegen können, das Oxygen in der oxydirten Salzsäure aber dreifach gebunden ist, (nämlich an das Licht, oder die Grundlage des Lichtoxyds, und in der Form als Lichtoxyd an die Salzsäure, und diese Doppel-Verbindung wieder an die Wärme,) so ist die Kohle, selbst unter dem Beistande der Wärme, nicht im Stande, diese mit dreifacher Kraft geknüpfte Verbindung zu zerlegen. Je mehr Wärme in ihr angehäuft wird, desto fester und inniger wird vielmehr die Verbindung, weil die sogenannte oxydirte Salzsäure in ihren Thermen gleich einer Basis durch die Wärme gesättigt ist, und so die Neigung der Wärme hefriedigt. Da bei der Bereitung der oxydirten Salzsäure das Oxygen der Salpetersäure oder des Manganoxys das Wasser aus dem Hydrat der Salzsäure verdrängt, und sich mit ihr zu den Doppel-Verbindungen, die wir oxydirte Salzsäure nennen, verbindet, so muß die Salzsäure mehr Neigung zum Oxygen als zum Wasser besitzen. Kohle und Wärme würden also eher das Hydrat der Salzsäure (Chlorine-Wasserstoff) als die oxydirte Salzsäure, (die mit Oxygen verbundene Salzsäure) zerlegen können, hätte diese letztere nicht eine so große Neigung zur Wärme. Die Verbindung würde aber auch erfolgen, und die Kohle das Licht aus dem Lichtoxyde verdrängen, wenn die Salzsäure eine große Neigung zum Kohlenoxyd oder wenn

So wie sich die Kohlensäure und fast alle Gasarten als Gebilde der Wärme darstellen, eben so giebt es zahllose andere Körper, welche Gebilde eines dritten und vierten Vereinigungsmittels sind, das die verschiedenen Glieder zur Verbindung gleichsam zwingt oder leitet, um seine Neigung zu befriedigen. Denn alle Oxyde (z. B. des Platins und Goldes) deren Grundlagen nicht im Stande sind, ohne Beistand eines andern Körpers irgend eine Verbindung des Oxygen, z. B. des Sauerstoffgases oder des Wassers, zu zerlegen, sind Gebilde eines dritten Körpers, welche ihr Daseyn diesem verdanken.

Ich komme noch ein Mal zu den Verbindungen der *Säuren* mit den *aciden* und *indifferenten* Stoffen zurück. Das, was wir gegenwärtig von ihnen wissen, verdanken wir größtentheils den schätzba-

die Kohle Neigung zur Wärme befaßt und fähig wäre, die Gasform anzunehmen. Auf das Themat des Kohlenoxyduls dürfen wir uns hierbei nicht beziehen, weil in diesem das Oxygen als Verbindungsmittel zwischen der Chlorine und der Kohle erscheint, so wie auch in diesem Falle das Oxygen die Verbindung der Wärme mit der Kohle vermittelt, woraus das Kohlenoxydgas entspringt. Die Ursach, warum die Kohle, die Metalle, das Hydrogen, der Schwefel und alle die übrigen Combustibilen sich so verschieden zum Oxygen verhalten, und oft in denselben Raum- und Gewichts-Verhältnissen mit ihm bald Säuren, Salzbasen oder indifferente Körper darstellen, werde ich an einem andern Orte aus den Gesetzen der Elementar - Anziehung nachweisen.

Sertturner.

ren Bemühungen Chevreuls, Thénard's und einiger anderer neuerer Chemiker; allein es bezieht sich dieses nicht auf die direkten Verbindungen jener Körper, sondern mehr auf das, was aus der Verbindung der Bruchstücke derselben hervorgeht. Dasselbe gilt von den schätzbaren Erfahrungen Bauhoff's über das Verhalten des Alkohols zur Sauerkleefäure; sie haben es nicht mit den Weinsäuren und dem von mir behandelten Gegenstande zu thun, sondern mit Verbindungen, die aus Bruchstücken organischer Substanzen und Säuren bestehen, und durch gewaltsame Behandlungen erzeugt werden. Daß meine Erfahrungen über diesen viel umfallenden Gegenstand, so wie über mehrere andere nicht früher bekannt geworden sind, daran ist ein Mißgeschick schuld.

In Beziehung auf die *Mekonfsäure* und die Bemerkungen des Herrn Robiquet über sie erinnere ich noch, daß die aciden Gebilde, von denen ich hier handle, und die neben ihrer eigenthümlichen Grundlage noch eine zweite Basis enthalten, eine geringere Mächtigkeit und Sättigungs-Capacität als die Säuren besitzen, aus denen sie hervorgehen. Dieses zeichnet sie aus, und zeigt uns, wofür wir sie zu nehmen haben, da sie überdem mit den mächtigsten Salzbasen ohne die geringste Veränderung zu erleiden, sich verbinden und die empfindlichsten Reagentien in ihnen keine Spur von dem anzeigen, was doch in ihnen vorhanden ist. Auch giebt es hin und wieder vollkommene und unvollkommene

Säuren solcher Art, wie dieses am auffallendsten die vollkommenen und unvollkommenen Schwefel-, Salpeter-, Oehl- und Fett-Säuren beweisen. Einige dieser Säuren sind flüchtig und destillirbar, zumal wenn ihre Bestandtheile flüchtig sind, andere sind fix. Einige der genannten Körper bedürfen einer zweiten mächtigern Säure, welche ihre Verbindung vermittelt, daraus entstehen alsdann Tripel-Verbindungen.

Dieses wird hinreichen, vor der Hand die hierhin gehörigen bekannten Erscheinungen zu fassen. Ich werde diesen Gegenständen in Verbindung mit andern Erfahrungen und Ansichten über Licht, Wärme und die beiden Electricitäten, gestützt auf die Principien der chemischen Anziehung, ein weiteres Feld an einem andern Orte eröffnen, und habe hier nur entfernt auf den Umfang desselben in theoretisch - practischer Beziehung hingewiesen.

*Nachschrift,
die Weinsäuren und die aus mächtigen Säuren und
indifferenten Substanzen entspringenden sauren
Verbindungen betreffend.*

Die vorhergehende Abhandlung giebt zwar, wenn auch nur mit wenigen Worten, klar an, wie diese neuen Säuren mit doppelter Grundlage dargestellt werden. Da indessen mehrere Gelehrte, welche von dieser Sache unterrichtet sind, abweichen-

de Resultate erhalten haben, so hielt ich es für nothwendig, noch etwas über die Bereitungsart dieser Säuren hinzuzufügen, und die Vorichtsmaassregeln anzugeben, von denen der glückliche Erfolg bei der interessantesten derselben abhängt. Auch bei Bereitung der übrigen Säuren dieser Art hat man sich im Allgemeinen eben so zu verhalten, ob schon fast jeder Fall etwas Verschiedenes fordert. So muß man da, wo Salzsäure angewandt wird, das Wasser, bei der Schwefelsäure und noch mehr bei der Salpetersäure und Chlorinsäure dagegen die Wärme, möglichst ausschliessen.

Erste Schwefel - Weinsäure (Acidum prot-aenothionicum.)

Man mische zwei Verhältnisse absoluten, wenigstens nicht zu sehr gewässerten Alkohol mit einem Verhältniß (oder gleiche Theile) concentrirter rauchender Schwefelsäure. Der Alkohol und die Schwefelsäure lassen Wasser und Wärme zum Theil fahren, und vereinigen sich zu der eben genannten Säure. Nun erhitze man die Mischung, und sättige sie gleich, nachdem sie etwas verdünnt worden, mit Kreide. Es bildet sich wenig Gyps, wovon man die Flüssigkeit durch wiederholtes Auspressen zwischen feinen Leinen und Abwaschen befreit. Die Flüssigkeit rauche man hierauf mit einem geringen Zusatz von Kreide ab, und so bald auf der Oberfläche die KrySTALLISATION beginnt, filtrire man sie heiß. Beim Erkalten schießt der *erste schwefel-weinsaure Kalk* (*Calcium prot-aeno-*

thionicum) in zarten Blättchen an. Dieses Salz besitzt einen feurigen eigenthümlichen Geschmack, zieht die Feuchtigkeit an, läßt sich in der Flamme entzünden, und ist in der gewöhnlichen Temperatur beständig. Stark erhitzt wird es schwarz und heftig sauer. Dieser Umstand verdient eine besondere Aufmerksamkeit, weil er der Hauptgrund zu seyn scheint, daß dieser Gegenstand, über den so viele ausgezeichnete Männer gearbeitet haben, nicht zufällig entdeckt worden ist.

Diese Zersetzung, welche sich durchs Schwarzwerden zeigt, tritt beim Abrauchen leicht an den obern Theil des Gefäßes ein, so bald sich etwas Salz dort ansetzt. Wird sie in ihrem Beginnen nicht durch einen Zusatz von Kreide unterdrückt, so leitet sie eine allgemeine Zersetzung ein, und die Salzlauge, welche zuvor nicht eine Spur von Schwefelweinsäure bemerken ließ, besitzt nun ein großes Uebermaas derselben. Diese erste Schwefel-Weinsäure, welche sich leicht durch Schwefelsäure aus ihrem Kalk oder Barytsalze darstellen läßt, schließt das ganze Geheimniß der Aether-Erzeugung ein, denn sie liefert den *Schwefeläther*. Viele Chemiker behaupten, daß die Schwefelsäure bei ihrem Einwirken auf den Alkohol an ihrer Sättigungsfähigkeit nicht verliere. Sie stützen sich hierbei vermuthlich auf die Acidität des Gemisches vor und nach der Destillation; allein das Resultat fällt anders aus, wenn man die Säure prüft, ehe sie sich mit dem Alkohol verbunden hat.

Diesem ähnlich, verhalten sich fast alle organische Substanzen und mächtigen Säuren. So wie es unter den Hydraten Subhydrate und Hydrate (vollkommene und unvollkommene Walferssäuren) giebt, so giebt es auch hier vollkommene und unvollkommene Säuren. Ob die Weinsäuren sich in diesem Falle befinden, ist mir unbekannt; ich vermuthet von den Schwefel-Weinsäuren das Gegentheil.

Der große Umfang des von mir bearbeiteten Gegenstandes erlaubte mir nirgends lange zu verweilen *) daher durfte ich mich da nur mit strengen Messungen beschäftigen, wo solches durchaus nothwendig war. Ich würde hier sonst noch einige interessante Beobachtungen haben machen können, um nämlich zu sehen, wie sich trockene Schwefelsäure (Subhydrat oder Hydratthermat) zu absolutem Alkohol verhält, und ob, was höchst wahrscheinlich ist, neben der ersten Schwefel-Weinsäure, auch vollkommene Schwefel- Walfersäure oder Schwefelsäure-Hydrat, gebildet wird. Ich meine, daß das aus einem Theile der Säure durch den Alkohol verdrängte Wasser, mit einem andern Theile (das Subhydrat) derselben, vollkommen gewässerte Schwefelsäure darstelle. Dieses wird um so wahrscheinlicher, weil ein Gemisch aus sehr concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol, in wel-

*) Und doch dürfte dieses der einzige Weg seyn, auf dem der Her. Verf. hoffen kann, Ueberzeugung zu bewirken.

chem letzterer in großem Uebermaafs vorhanden ist, doch als Schwefelsäure reagirt.

Zweite Schwefel-Weinsäure (Acidum deut-aenothionicum.)

Man sättige den mit Alkohol mehrmals behandelten und völlig erschöpften, *aber frischen*, und nicht schwarzen oder zerstörten Rückstand von der Destillation des Schwefeläthers, mit Kreide oder schwefelsaurem Baryt, und verfähre wie oben. Der *zweite schwefelsaure Kalk* (*Calcium deut-aenothionicum*) schmeckt sehr süß, und besitzt die besondere Eigenschaft an der Luft, durch Einsaugung des Oxygen, in Gyps, viel concentrirte Schwefelsäure und die dritte Schwefel-Weinsäure zu zerfallen. Man sieht schon hieraus, warum der Rückstand von der Aetherbereitung an der Luft die verlorne Eigenschaft, Aether zu geben, wieder erhält, und warum er nun mehr Salzbase sättigt, wie zuvor. Die zweite Schwefel-Weinsäure zerfällt, eben so wie ihre Salze, in viel Schwefelsäure und die dritte Schwefelweinsäure. Sie (die zweite Schwefel-Weinsäure) wird gleichsam durch die Wärme indirect aus der ersten gebildet, denn ihr wird durch die überlegne Kraft der Wärme ein Theil der Elemente des Alkohols entzogen. Dadurch entsteht ein Mißverhältniß zwischen der übergroßen Masse Schwefelsäure und dem noch übergebliebenen Elemente des Alkohols, welches das Zerfallen dieser Säure an freier Luft zur Folge hat. Es ist klar, daß

das Oxygen in der zweiten Säure die widernatürliche Fortdauer derselben begründet, indem dieses von dem Schwefel und dem Wasserstoff und Kohlenstoff angezogen wird. Daher tritt die Zersetzung beim Zutritt einer größern Masse Oxygen ein. Der gleichsam überschüssige gebundene Theil der Schwefelsäure tritt als vollkommenes Hydrat (vollkommene Schwefel-Wassersäure) heraus, und läßt die dritte Schwefel-Weinsäure zurück.

Dritte Schwefel-Weinsäure (Acidum trit-acnothionicum),

Man gewinnt sie am leichtesten, wenn man die zweite Säure, oder den erschöpften Rückstand von der Destillation des Schwefeläthers, so lange der Luft aussetzt, bis er keinen Sauerstoff mehr absorhirt, und dann wie zuvor die verdünnte Flüssigkeit mit Kreide sättigt und abraucht. Der dritte schwefel-weinsäure Kalk (*Calcium trit-acnothionicum*) wird an der Luft feucht, ist übrigens beständig, und so wie alle weinsäure Salze brennbar. Er schmeckt fast eben so wie der erste schwefelweinsäure Kalk, dem er nicht ganz unähnlich ist.

Die Schwefel-Weinsäuren lassen sich auf diese Weise leicht isolirt aus ihrem Kalk- oder Barytsalze darstellen. Destillirt liefert jede ein anderes Product. Die drei schwefelweinsäuren Kalksalze geben z. B. durch die Destillationen drei neue flüchtige krySTALLISIRBARE, der Bernstein Säure und Rhus Säure entfernt ähnliche Säuren, schwefligsaures Gas

(Thermat), liquide Schwefelsäure (Hydrat), Gyps und ein äußerst angenehm riechendes Aethergas. Aehnliche Producte liefern die übrigen Säuren, welche aus den mächtigern Säuren und organischen Substanzen entspringen *).

Dem Blicke des Forschers stellt sich hier ein noch nie betretenes Land dar, in welchem er mit jedem Schritte auf neue Erscheinungen stößt, die eine reiche Erndte der Wissenschaft in jeder Rücksicht versprechen. Das bereits angeführte würde hinreichen, mich dieserhalb zu rechtfertigen; indessen hat es sein Bewenden dabei nicht, denn diese neuen Verbindungen geben, wie es die Kirchhoff'sche Entdeckung des Stärkezuckers (aus Schwefel-Amylonläure) zeigt, auch durch anderweitige Behandlung neue Körper.

*) Bei den Säuren und ihren Salzen, welche aus der Verbindung der Salpetersäure mit organischen, besonders stickstoffhaltigen Substanzen hervorgehen, rathe ich einige Vorsicht; denn als ich den ersten salpeter-weinsäuren Kalk (*Calcium prot-aenonitricum*) destillirte, verursachten mir die Dämpfe eine schreckliche Beängstigung, so wie die von Mekonsäure. Mehreres hiervon an einem andern Orte.

Sertürner.