

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 33.

Mittheilungen aus dem Vereine deutscher Chemiker.

10. Zur Geschichte der Kältemischungen.*)

Von

Dr. Edmund O. von Lippmann.

Construction und Leistungsfähigkeit der Eis- oder Kältemaschinen, deren Entwicklung etwa mit dem Jahre 1860 begann und seit 1875 mit staunenswürdiger Schnelligkeit fortschritt, haben gegenwärtig eine so hohe Stufe der Vollkommenheit erreicht, dass die verschiedenen Systeme dieser Apparate das Gebiet der chemischen Technik ausschliesslich beherrschen, während die Anwendung von Salzen oder Salzgemischen, die beim Lösen in Wasser eine starke Abkühlung hervorrufen, jede Bedeutung für die Grossindustrie verloren hat. Dennoch ermangelt diese ältere und für den Laien noch heute höchst überraschende Methode der Temperaturniedrigung keineswegs des Interesses, weder in physikalischer noch in historischer Hinsicht, und es mag daher nicht unangebracht erscheinen, den Spuren ihrer geschichtlichen Entstehung und ihrer praktischen Anwendung nachzugehen; an dieser Stelle kann das natürlich nur in grossen Zügen geschehen, während betreff der zahlreichen und oft sehr bemerkenswerthen Einzelheiten auf die einschlägige ältere Litteratur, sowie auf die grossen Sammelwerke verwiesen werden muss¹⁾.

Dass das Bedürfniss nach Kühlung, zunächst zu häuslichen Zwecken, seit jeher ein sehr allgemeines und weit verbreitetes war, zeigt uns eine grosse Zahl aus alten Zeiten stammender Berichte. In China z. B.

*) Einen Theil der diesem Vortrage hier beigegebenen Quellen hat auch Herr Dr. C. G. v. Wirkner in seiner Schrift „Geschichte und Theorie der Kälte- Erzeugung“ (Hamburg 1897) benützt, die er mir kürzlich (nach Ankündigung meines Vortrages) zuzusenden so freundlich war; s. deren historische Einleitung.

¹⁾ S. besonders die Geschichten der Physik von Poggendorff (Leipzig 1879), Heller (Stuttgart 1882), und Rosenberger (Braunschweig 1882), Kopp, Geschichte der Chemie (Braunschweig 1842), und Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen (Leipzig 1799, IV, 161).

erwähnt schon das etwa im 6. vorchristlichen Jahrhunderte abgefasste kanonische Liederbuch „Schiking“ die Aufbewahrung von Eis für die Sommermonate und schreibt in einem seiner älteren, vermuthlich bis in das 11. Jahrhundert zurückreichenden Abschnitte gewisse religiöse Ceremonien für das Füllen und Entleeren der Eiskeller vor²⁾. — Die Indier benutzen seit unbestimmbar langer Zeit das Zusammenwirken von Verdunstungskälte und Wärmeausstrahlung, indem sie während ganz klarer und windstillen Nächte Wasser in flachen porösen irdenen Pfannen auf eine Unterlage trockenen Strohes in kleine Erdgruben stellen, wobei sich dann vor Sonnenaufgang eine Eisschicht gebildet, jedenfalls aber das Wasser bis gegen den Gefrierpunkt abgekühlt hat; auch dass salziges Wasser (seines tieferen Gefrierpunktes wegen) hierbei einen besonders hohen Kältegrad annimmt, scheint schon frühzeitig bekannt gewesen zu sein, zum mindesten enthält bereits das etwa im 4. Jahrhunderte unserer Zeitrechnung redigirte, für die Übermittlung des indischen Märchenschatzes an das Abendland so ausserordentlich wichtige „Pancatantram“ den Vers: „Dann ist das Wasser kühl, wenn's Salz enthält“³⁾. — Bekannt ist es ferner, dass ein Spruch Salomonis lautet: „Wie die Kälte des Schnees zur Zeit der Ernte, so ist ein getreuer Bote Dem, der ihn gesandt hat, und erquickt seines Herren Seele“⁴⁾; ähnlich heisst es auch in einem nicht genau datirbaren Distichon der griechischen sog. „Anthologie“: „Süsses Getränk ist im Sommer dem Durstenden Schnee“⁵⁾.

In Rom war die Verwendung von Schnee und Eis zu Anfang der Kaiserzeit bereits eine ganz allgemeine, wie Seneca (1 bis 65 n. Chr.), Petronius (um 70), Plinius (23 bis 79), Plutarch (50 bis 120), Martial,

²⁾ Schiking, übers. von Strauss (Heidelberg 1880, 241 u. Vorr. 23).

³⁾ Pentschatantra, übers. von Fritze (Leipzig 1884, 160).

⁴⁾ Sprüche 25, 13.

⁵⁾ ed. Regis, No. 169 (Stuttg. 1856, 10).

Juvenal und Andere bezeugen. Es gab für diese Luxuswaare verschiedene, vermuthlich je nach deren Reinheit wechselnde, aber stets sehr hohe Preise, und auch die Redensart „selten und kostbar wie Schnee in Ägypten“ gebraucht schon Plutarch sprichwörtlich; bei Beginn der Mahlzeiten begoss man die Hände mit Schneewasser⁶⁾, man kühlte den Wein mit Schnee und die Getränke mit Eis, man trank Schnee- und Eiswasser und warf Schnee in die Weinbecher⁷⁾, ja selbst in der Einladung zu einem „einfachen Abendessen“ verspricht der jüngere Plinius seinem Freunde Clarus neben Kopfsalat, drei Schnecken und zwei Eiern, auch Grütze mit Meth und Eis⁸⁾. Die Aufbewahrung des zusammengepressten Schnees geschah nach Seneca in Gruben, die man mit Erde, Mist oder Baumzweigen zu bedecken pflegte, — eine Kunst, die nach Athenäus (um 220) schon Alexander der Grosse während der Belagerung von Petra angewandt haben soll⁹⁾; Plutarch erörtert ausführlich die Frage, wieso der Schnee, mit Spreu bedeckt und in dichte neue Tücher eingehüllt, sich so lange Zeit in gutem Zustande erhalten könne, und findet namentlich diese Einwirkung der wärmenden Spreu auf den kalten Schnee höchst wunderbar¹⁰⁾, worin ihm übrigens noch nach Jahrhunderten der h. Augustinus beistimmt¹¹⁾. Dass der so aufbewahrte Schnee nicht besonders rein war und nach dem Schmelzen der wiederholten Filtration durch Siebe und Tücher bedurfte, wird man Seneca ohne Weiteres glauben, auch erklärt sich hieraus die Versicherung des Plinius¹²⁾, dass alles Schnee- und Eiswasser höchst ungesund sei und vielerlei Krankheiten hervorrufe, besonders Leberverhärtung¹³⁾. Diese Gefahren zu vermeiden, indem man Schnee oder Eis nicht mehr in die Getränke warf, sondern diese nur von aussen mittels Schnee abkühlte, lehrte nach Plinius¹⁴⁾ zuerst der Kaiser Nero, bekanntlich ein grosser Feinschmecker, und hierzu stimmt die Erzählung des Sueton¹⁵⁾, Nero habe, als er kurz vor seinem Tode auf der Flucht aus einer Pfütze trinken musste, ironisch ausgerufen: „Seht, dies ist Nero's Kühltrank!“ Nero soll auch zuerst bemerkt haben, dass vorher erwärmt gewesenes Was-

ser sich leichter und rascher abkühlen lasse; diese Erscheinung, die offenbar auf der Austreibung gelöster Luft und Kohlensäure beruht, welche thatsächlich die Abkühlung verzögern, erwähnt jedoch bereits Aristoteles¹⁶⁾, ja sogar schon Hippokrates, falls der Bericht des Galenos (131 bis 200 n. Chr.) zuverlässig ist¹⁷⁾. Letzterer selbst erzählt, dass man in Ägypten vorher erwärmtes Wasser in flache Thonschüsseln giesse, diese auf dem Winde abgewandten Dächern über Nacht stehen lasse, vor Sonnenaufgang aber sie in feuchte Erdgruben bringe, und mit feuchten Blättern bedecke; Athenäus bestätigt dies ebenfalls, lässt aber statt der Blätter Spreu nehmen, und fügt noch hinzu, man müsse die Thonschüsseln während der Nacht fortwährend durch einige Knaben von aussen feucht erhalten lassen. — Aus verschiedenen Angaben des Athenäus, seines Zeitgenossen Apicius Cölius, dessen Kochbuch u.A. allerlei gefrorene und mit Schnee bestreute Sülzen bereiten lehrt¹⁸⁾, sowie des späteren Macrobius¹⁹⁾, ist der unglaubliche Luxus zu entnehmen, den das verfallende römische Reich auch in dieser Hinsicht entfaltete; liess doch Kaiser Heliogabalus (218 bis 222) während der Sommerzeit neben seiner Villa zu seinem Vergnügen ganze Schneeberge anhäufen²⁰⁾, und der Usurpator Carinus (um 285) sogar sein Badewasser aus Schnee bereiten²¹⁾!

Während des frühen Mittelalters zeichneten sich namentlich die üppigen Hofhaltungen der Chalifen in Damaskus und Bagdad, sowie der ägyptischen Sultane in Kairo, durch ähnliche Prunksucht und Verschwendung aus. Schon im 8. Jahrhunderte wurden am arabischen Hofe mannigfaltige gekühlte Würztränke und namentlich gezuckertes Rosenwasser mit Schnee genossen, dessen Beschaffung aus dem Libanon oder aus den armenischen Hochgebirgen, und dessen sachgemässe Aufbewahrung als Gegenstand grösster Wichtigkeit galt und bald so unentbehrlich erschien, dass bereits der Geograph Ibn-Haukal (um 900) einer Steuer auf gekühltes Wasser Erwähnung thut²²⁾; der Chalif Mahdi (775 bis 785) brachte zuerst Schnee in ganzen Kameelladungen bis nach Mekka²³⁾, und einer seiner Nachfolger

⁶⁾ Petronius, Satyricon 31 u. 74.

⁷⁾ Seneca, Naturgesch. Betrachtungen 4, 13; Briefe 78 u. 95. Martial, Epigramme 14, 116 u. 118. Juvenal, Satiren 5, 50 u. 63.

⁸⁾ Briefe 15.

⁹⁾ Deipnosophisten 3, 96 ff.

¹⁰⁾ Tischgespräche 6, 6; Gesundheitsregeln 6.

¹¹⁾ De civitate dei 21, 4.

¹²⁾ Histor. natural. 31, 21.

¹³⁾ Seneca, Brief 95.

¹⁴⁾ Hist. nat. 31, 23.

¹⁵⁾ Sueton, Nero, cap. 48.

¹⁶⁾ Meteorologie 1, 12.

¹⁷⁾ Commentar. de morbis vulgar. 4, 10. De compos. medicam. 2, 1.

¹⁸⁾ ed. Schulze (Heidelberg 1874), 67.

¹⁹⁾ Saturnalien 7, 12.

²⁰⁾ Lampridius, Heliogabalus, cap. 23.

²¹⁾ Vopiscus, Carinus, cap. 15.

²²⁾ S. meine „Geschichte des Zuckers“ (Leipzig 1890), 111 u. 113.

²³⁾ Gibbon, History of the decline . . . (Philad. 1868), 5, 297.

schützte sich gegen die Sommerhitze durch Aufenthalt in einem Zimmer mit doppelten Wänden, deren Zwischenraum mit Schnee gefüllt wurde. Zu Kairo empfing, so erzählt um 1040 der persische Reisende Nassiri-Chosrau, allein die Küche des Sultans täglich vierzehn Kameelladungen Schnee, zu dessen Transport von Syrien nach Ägypten ein besonderer Eildienst mit mehreren Relaisstationen bestand²⁴⁾. Auch in späterer Zeit rühmen die Reisenden Frescobaldi (1384) und Casola (1494) die Menge und die treffliche Erhaltung des Schnees in Damaskus und in Syrien²⁵⁾, und zu Kairo erstreckte sich dessen Gebrauch auf alle Bevölkerungsschichten, wie dies die Erzählungen „Tausend und eine Nacht“ beweisen, deren jetzt vorliegende Fassung vermuthlich um 1400 dort redigirt ist²⁶⁾.

In Europa scheint, abweichend von anderen orientalischen Sitten, die sich seit Beginn der Kreuzzüge dahin verbreiteten, die Anwendung von Schnee und Eis nur wenig Boden gefasst zu haben. Am französischen Hofe, dieser alten Pflanzstätte des höchsten Tafelluxus, war sie z. B. noch zur Zeit König Franz I. unbekannt, denn nach Brantôme liess eine Hofdame aus ihrem Vaterlande Portugal unglasirte poröse Thongefässe (sog. Alcarrazas, vom arabischen al-kurrâs) kommen, um dem Dauphin stets reichliches kaltes Wasser bieten zu können, und Champier, der den König nach Nizza begleitete, erwähnt die dortige Gewohnheit, Schnee in den Wein zu werfen, als auffällig und als jedenfalls sehr ungesund²⁷⁾. Bellon (Bellonius), der auf seinen Reisen an vielen Orten, z. B. in Constantinopel, während der heissen Jahreszeit Schnee und Eis geniessen sah, glaubt, man müsse diese in Frankreich ebensogut aufbewahren können, wie in anderen, viel heisseren Ländern²⁸⁾; aber noch in der wohl 1598 verfassten „Description de l'isle des Hermaphrodites“, die den Hofhalt Heinrichs III. geisselt, wird nur in satirischem Sinne der Befehl angeführt, „man solle für den Sommer stets viel Eis und Schnee aufbewahren, und sie, auch wenn das besondere Krankheiten erzeuge, fleissig in die Getränke werfen“, — was sich denn auch vom Könige selbst berichtet findet. Zu Anfang des 17. Jahrhunderts galt der Schnee- und Eishandel immer noch als Luxus, wurde jedoch im Laufe desselben als Monopol erklärt und verpachtet, später aber wieder freigegeben,

weil dieses Monopol infolge der erhöhten Preise nichts einbrachte²⁹⁾.

Der ersten Nachricht über die Anwendung künstlicher Kältemittel begegnen wir, der üblichen Annahme nach, auf italienischem Boden. Ein spanischer Arzt zu Rom, Blasius Villafranca, wird als derjenige bezeichnet, der 1550 die Abkühlung des Wassers durch Auflösen von Salpeter zuerst gelehrt habe. In seiner Schrift „Methodus refrigerandi ex vocato salenitro vinum aquamque ac potus quodvis alius genus“ beschreibt er die Abkühlung von Wein und anderen Getränken in langhalsigen Phiolen, die man in Gefässen mit kaltem Wasser, während in diesem ein Viertel bis ein Fünftel seines Gewichtes Salpeter aufgelöst werde, rasch und regelmässig herumdrehe. Diese Methode, so sagt er, stehe zur Abkühlung von Wasser und Wein in den Häusern aller Vornehmen in Gebrauch, und der Salpeter könne, entgegen den Ansichten Einiger, durch Krystallisation wiedergewonnen und dann abermals benutzt werden; sie sei durch die Wahrnehmung veranlasst worden, dass Salzsöolen im Sommer stets kühler schmeckten als reines Wasser, und er habe zuerst ihre (nach echt scholastischen Principien abgefasste und heute kaum mehr lesbare) Erklärung gegeben, und sie zuerst öffentlich beschrieben.

Wie man sieht, nimmt Villafranca nur den Ruhm für sich in Anspruch, die neue Erfindung allgemein bekannt gemacht zu haben; doch ist es zweifelhaft, ob ihm selbst dieser gebührt, denn Zimara, ein apulischer Arzt, der 1525 bis 1532 Professor in Padua war, beschreibt in seinem Buche „Problemata“ die Kühlung mittels Salpeters ebenfalls, und ertheilt auf die Frage des Herzogs von Ferrara, worauf denn dieselbe beruhe, eine äusserst breite, vom ödesten scholastischen Schwulste erfüllte Antwort. Da nun Villafranca selbst zugibt, das Verfahren sei in Rom schon weit verbreitet, man habe über die Wiederverwendung des Salpeters gestritten u. s. f., so ist es keineswegs unmöglich, dass Zimara es ebensogut wie er, oder auch schon früher gekannt habe; die Jahreszahl 1530 für das Erscheinen der „Problemata“ steht aber nicht unbedingt fest.

1559 erwähnt Levinus Lemnius in seinem Buche „De miraculis occultis“, man könne mit „sal nitrum vulgo salpeter“ die Getränke derartig abkühlen, dass sie fast unerträglich für die Zähne seien, und ähnlich sprechen sich auch 1566 Mizaldus (Mizauld) in den

²⁴⁾ Geschichte des Zuckers 142.

²⁵⁾ ebd. 203.

²⁶⁾ ebd. 215.

²⁷⁾ De re cibaria (Lyon 1560), 16, 9.

²⁸⁾ Observationes (1553), 3, 22.

²⁹⁾ Zu Panama bestand noch 1859 ein solches Eismonopol (s. Scherzer in der „Reise der Novara“, Wien 1878, II, 587).

„Centuria IX. memorabilium“, und der spanische Arzt Monardus (1493 bis 1578) in seiner von Clusius (de l'Écluse) übersetzten Schrift „De nive“ aus. Der berühmte Baptista Porta zu Neapel gibt 1589 schon an, dass man mittels Eis und Salpeter eine weit höhere Kälte als mittels Wasser und Salpeter erzeugen könne³⁰), und ebenso berichtet 1607 sein Landsmann, der Professor der Medicin Latinus Tancredus, dass Schnee und Salpeter grosse Kälte ergäbe, ja Wasser zu klarem festem Eise erstarren mache³¹). Barclay lässt in seinem Romane „Argenis“, der 1621 zu Paris gedruckt ist, bereits gefrorenen Wein und in Bechern und Hohlformen gefrorene Fruchtsäfte auftragen, und Sanctorius bestätigt 1626 in seinem Commentar zum „Canon“ des arabischen Arztes und Schriftstellers Avicenna, dass in der That selbst der Wein in einem solchen Gemische erstarre, das man übrigens auch durch ein Gemenge von 1 Th. Schnee und $\frac{1}{3}$ Th. Kochsalz zu ersetzen vermöge. Bacon von Verulam (1561 bis 1626) berichtet an mehreren Stellen seiner Werke über Kältemischungen aus Wasser, Schnee oder Eis mit Kochsalz oder Salpeter³²), lässt es dahingestellt, ob man aus Wasser und Salpeter allein wirklich Eis zu bereiten im Stande sei, und bezeichnet die ganze Erfindung als eine der bemerkenswerthen der neueren Zeit. In gleichem Sinne äussert sich 1627 Nonnius, der Verfasser einer vielgelesenen „Diätetik“, und 1644 der Jesuit Cabeus; in seinem Commentar zur „Meteorologie“ des Aristoteles behauptet er, bei genügend lebhafter Bewegung mittels 35 Th. Salpeter 100 Th. Wasser in festes Eis verwandelt zu haben, „wobei die Bewegung also nicht Wärme, sondern Kälte erzeugt habe, was für die Philosophie sehr schwer zu erklären sei“. Als zwar bekannt, aber als merkwürdig und unerklärlich, führt 1650 auch der grosse Descartes die Kältemischungen aus Schnee oder Eis und Kochsalz an³³); sein Zeitgenosse, der gelehrte Aldrovandi, beschäftigt sich im „Musaeum Metallicum“ (1648) gleichfalls mit der Einwirkung von Salpeter oder Salz auf Wasser, und glaubt, dass auch die Töpfer Kochsalz zu ihren Glasuren zusetzen, um diese „kühlender“ zu machen!

³⁰) Magia naturalis 22, 20.

³¹) De fame et siti 2, 27.

³²) Natural History 1, 83 (Works, London 1879, I, 95). De Augmentis Scientiarum 5, 2 (II, 359). Historia vitae et mortis, Absatz Operatio super spiritus No. 44 (II, 580). Siehe auch I, 86 u. 93, sowie II, 341 u. 556.

³³) Meteore, cap. 8.

Zu wissenschaftlichen Zwecken stellte zuerst der italienische Physiker Aggiunti gegen 1635 Gefrierversuche mittels Wasser und verschiedenen Salzen an, wobei er bestätigte, dass sich das Wasser beim Frieren nicht zusammenziehe, sondern ausdehne, wie dieses schon Galilei aus dem Schwimmen des Eises auf Wasser gefolgert hat; 1665 veröffentlichte dann Boyle seine ausführlichen Versuchsreihen³⁴), beschrieb die Kälteerzeugung mittels Schnee oder Eis und zahlreichen Salzen (darunter auch Salmiak), Säuren, und neutralen Körpern (z. B. Zucker), widerlegte die in cartesianischem Geiste abgefasste Häkchen- und Spitzentheorie des Gassendi (1592 bis 1655), und gab zugleich die richtige Erklärung, der gemäss das Auftreten der Kälte darauf beruht, dass die Salze den Aggregatzustand des Eises und Schnees ändern, indem sie Schmelzung bewirken; hierauf beruht auch sein hübscher Versuch, zwei kalte Gegenstände mittels Eis und etwas Salz aneinanderzuschmelzen, was mit Eis allein nicht gelingt. — Ob die 1657 herausgegebenen Schriften der berühmten florentinischen „Accademia del Cimento“ in ihrem Capitel über Kältemischungen ganz Selbstständiges, oder nur eine Wiederholung älterer Boyle'scher Versuche wiedergeben, steht nicht fest; sie berichten ausführlich über die Einwirkung von Salz, Salpeter, Salmiak und Alkohol, sowie von Gemischen derselben, auf Wasser, Schnee und Eis. Die Versuche von St. Geoffroy (1700) und Homberg (1701) gehen über den Rahmen der Boyle'schen nicht wesentlich hinaus.

Den Gedanken, durch eine Eis-Kochsalz-Mischung den Nullpunkt des Thermometers festzulegen, fasste zuerst 1688 Dalencé, und dies ist bemerkenswerth, da die Benutzung des Siede- und Gefrierpunktes des Wassers, wie die ganze Geschichte der Thermometrie lehrt, keineswegs so nahe lag, als man nachträglich zu glauben geneigt sein möchte. Fahrenheit betrachtete 1724 ebenfalls die mittels Eis und Kochsalz oder Schnee und Salmiak erzielte Kälte, die er für die grösste in der Natur überhaupt mögliche erklärte, als die dem Nullpunkte entsprechende, während Réaumur 1734 ein Gemenge von 2 Theilen Eis und einem Theil Kochsalz nur zur Graduirung seines Thermometers anwandte, und mit diesem die Temperaturabnahme, welche Kältemischungen verschiedener Zusammensetzung hervorrufen, schon quantitativ prüfte³⁵).

Eine sehr vollständige Zusammenstellung der bis 1737 veröffentlichten Thatsachen und

³⁴) Historia experimentalis de frigore.

³⁵) S. Baumé, Kleinere chemische Schriften (Frankfurt 1800, 336).

Ansichten gibt eine aus diesem Jahre stammende Leipziger Dissertation „Causae frigoris et glacie“ J. H. Winckler's, desselben Physikers, der sich später durch die Verbesserung des elektrischen Conductors und Reibzeuges, sowie durch die selbstständige Entdeckung der Natur des Blitzes und des Blitzableiters bekannt gemacht hat. Den namentlich von Musschenbroek und Boerhave aufgestellten Theorien gegenüber verhält er sich kritisch; luftfreies oder vorher erwärmt gewesenes Wasser soll nach diesen Autoren deshalb leichter gefrieren, weil die kalten Winde subtile Theilchen, vermuthlich salzartiger Natur, herbeifügen, die sich den flüssigen Theilchen des Wassers beimischen, sie nach Art der Kältemischungen abkühlen, und dadurch zwingen, fest zu werden; woher aber, so fragt Winckler, sollen die hierzu nöthigen, nicht unbeträchtlichen Mengen Salztheilchen kommen, und wieso kann das Eis leichter als Wasser sein, falls es so viel mehr subtile Salzgeister enthält als dieses? Fraglich erscheinen auch andere Ansichten jener holländischen Physiker: so soll das Gefrieren des Bodens in der Tartarei, die Vergletscherung der Anden zwischen Peru und Chili, sowie das Vorhandensein von Eishöhlen im Jura auf der Nähe riesiger Lager von Salpeter, Salz und Salmiak beruhen, und ebenso auch die Bildung der festen Eiskrystalle (d. i. des Bergkrystalls) in den nämlichen sechseckigen Figuren, die von allen Salzen allein der Salpeter zeige³⁶⁾. — Nach Versuchen von Lister, so berichtet Winckler, gefrieren mit steigender Schwierigkeit die wässerigen Lösungen von Mauer- salpeter, rohem ägyptischem Natron, und Meeressalzen, und derselbe Grund, der das Salz- und Seewasser schwer gefrieren macht, bewirkt umgekehrt auch, dass Salz das Eis schon bei höherer Temperatur löst, wie denn z. B. die Eisbeschläge der Fensterscheiben sofort verschwinden, wenn man sie mit einem in Salzwasser getauchten Schwamme überfährt. Besonders hohe Kältegrade erhält man, wie schon Fahrenheit und Hamburger beobachteten, mittels Eis und stärkstem Alkohol, Schnee, Kochsalz und Weingeist oder Alkohol, und Eis oder Schnee nebst concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure, ja die Kälte kann hierbei so gross werden, dass diese Säure selbst gefriert und krystallinisch

³⁶⁾ Die Entstehung des Bergkrystalls durch Gefrieren von Wasser bei grosser Kälte lehren viele alte Schriftsteller, z. B. Plinius. Dass aber die Kälte hoher Berge irgend welchen geheimen Einflüssen des Bodens zuzuschreiben sei, glaubte noch 1738 ein Gelehrter vom Range Daniel Bernoulli's (s. Humboldt, Centralasien, Berlin 1844, 2, 149).

wird. Merkwürdig ist es hingegen, dass man das Quecksilber, trotzdem es schon flüssig und sehr dicht ist, auf keine Weise zum Erstarren bringen kann. — Offenbar war es nicht zu Winckler's Kenntniss gelangt, dass de l'Isle schon 1736 das Quecksilber zu Irkutsk gefrieren sah; als sich diese Nachricht weiter verbreitete, gab sie übrigens den Anreiz zu zahlreichen Versuchen, die nach einer Angabe Blagden's³⁷⁾, zuerst Nab sowie Braun in Petersburg 1759/60 dahin führten, Quecksilber mittels Kältemischungen aus trockenem Schnee und verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure in festem Zustande darzustellen.

Die grosse Kraft dieser Kältemischungen rühmt auch Baumé in seinen 1756 bis 1773 veröffentlichten Versuchen³⁸⁾; hohe Kältegrade erhielt er ferner mittels Eis und Alkohol, einer Mischung von Salz und Salmiak, Kali, Natron, oder sogar Ätzkalk, der das Thermometer auf $-4,5^{\circ}$ sinken machte³⁹⁾; eine geringere Abkühlung zeigte sich beim Lösen von Zucker in Wasser⁴⁰⁾, wie dies schon Boyle wahrgenommen, und 1744 Machy für Zucker und Milchezucker bestätigt hatte⁴¹⁾. Die Ursache dieser Erscheinung sucht auch Baumé ausschliesslich in einer gelegentlich aller solchen Reactionen eintretenden Schmelzung und Lösung; es ist erwähnenswerth, dass sich zur nämlichen Zeit (1763) Kant ebenfalls mit dieser Frage beschäftigte, und die Kälte als durch die Contraction des Volumens der Mischung hervorgerufen ansah⁴²⁾.

Von Versuchen späteren Datums sind noch hervorzuheben: die von Lowitz (1793), dessen Gemenge aus trockenem Schnee und krystallisirtem Chlorcalcium zu Temperaturen von -50° führten, die von Fourcroy und Vauquelin (1799), die sich auf eine grosse Anzahl verschiedener Stoffe erstreckten, sowie die durch ein Preisausschreiben der Pariser „Société d'encouragement“ veranlassten von Decourmanche, Malepert und Boutigny (1824), die nachher noch von Filhol und Fumet fortgesetzt und verbessert wurden. Auf die neuere, wissenschaftliche Erforschung der Kältemischungen durch Karsten, Hanamann, Rüdorff, Pfandler und Andere ein-

³⁷⁾ Geschichte der Versuche über das Gefrieren des Quecksilbers (London 1783).

³⁸⁾ Kleinere chemische Schriften (Frankfurt 1800), 397.

³⁹⁾ ebd. 135, 108, 505, 495, 501.

⁴⁰⁾ ebd. 209.

⁴¹⁾ S. meine „Chemie der Zuckerarten“ (Braunschweig 1895), 660 u. 846.

⁴²⁾ Versuch, den Begriff der negativen Grössen in die Weltweisheit einzuführen (Werke 1838, 1, 139).

zugehen, liegt nicht mehr in der Absicht dieses Vortrages, und ebensowenig soll eine Beschreibung der zahlreichen, zu praktischen, namentlich häuslichen und culinarischen Zwecken empfohlenen Kälteapparate gegeben werden. Erinnert sei jedoch daran, dass Procope Couteaux, Limonadier zu Paris, 1660 zuerst gewerbsmässig gefrorene Limonaden und Fruchtsäfte feilhielt und dabei so gute Geschäfte machte, dass 1676 schon 250 Meister der Kunst „des glaces de fruits et de fleurs“ in eine Innung aufgenommen werden konnten; eine tägliche Anfertigung solcher Waaren, auch ausserhalb der Sommerzeit, wagte aber erst 1750 Dubuisson, ein Geschäftsnachfolger Procope's, da bis dahin die Vorurtheile des grossen Publikums, und namentlich auch der Aerzte, unüberwindlich gewesen waren.

Wie vorhin erwähnt, hat man bisher allgemein dem Blasius Villafranca (1550) die erste Mittheilung über die künstliche Abkühlung durch Salpeter zugeschrieben, und es erübrigt noch die Frage, auf welche Weise denn wohl sein Zeitalter zur Kenntniss jener Erscheinung gelangt sei? Nach Aldrovandi's Mittheilungen, die allerdings der Klarheit ermangeln, soll das Abkühlen von Wasser mittels „Salz“ an den Küsten des Mittelmeeres seit Langem bekannt und üblich gewesen sein, und Monardus (1493 bis 1578) behauptet sogar, die Kühlung mittels Salpeter, die er vom ärztlichen Standpunkte aus als gefährlich und ungesund bezeichnet, sei von durstgequälten Galeerensklaven erfunden worden. Wenn nun auch nicht als Erfinder, so wird man diese Unglücklichen doch recht wohl als Verbreiter eines Verfahrens ansehen dürfen, dessen Ursprung dann aller Wahrscheinlichkeit nach im Oriente zu suchen ist. In dieser Hinsicht möchte ich auf eine bisher nicht genügend beachtete Stelle in der „Geschichte der Ärzte“ des gelehrten arabischen Schriftstellers Ibn-Abi-Usaibia aufmerksam machen, der 1203 bis 1269 lebte⁴³⁾. Der Autor spricht daselbst über die Darstellung des Eises, von der er zwei Methoden anführt: die eine, die sich sichtlich auf antike Reminiscenzen über die kühlende Kraft gewisser Pflanzen und des Essigs gründet⁴⁴⁾, lautet, der Angabe eines Magribin (Bewohners von Nordwest-Afrika) folgend: „Man nimmt ein Leinenkorn, taucht es in guten scharfen Weinessig ein und wirft es, sobald es in diesem aufgequollen ist, in einen mit Wasser gefüllten

Krug, worauf das Wasser darin gefriert, auch in der heissesten Jahreszeit.“ Von der zweiten Methode heisst es: „Ibn Bach-tawaihi⁴⁵⁾ theilt in seinem „Buche der Einleitungen“ folgendes Recept zur künstlichen Herstellung von Eis mit: Man nimmt vom besten südarabischen⁴⁶⁾ Salpeter ein Rotl⁴⁷⁾, zerkleinert ihn gründlich, thut ihn in einen neuen irdenen Topf, giesst sechs Rotl reines Wasser darüber, stellt das Ganze in einen Ofen, den man verschliesst, und lässt zwei Drittel davon verdunsten. Es bleibt ein Drittel übrig, das weder zu- noch abnimmt, da es zu einer festen Masse wird. Diese thut man in eine Flasche, die man gut verkorkt, und will man Eis herstellen, so nimmt man einen neuen, mit reinem Wasser gefüllten Behälter^(?)⁴⁸⁾, bereitet darin zehn Miskâl Salpeterwasser, lässt eine Stunde lang stehen, und es wird zu Schnee“. Wie mir Herr Dr. A. Fischer in Berlin mittheilt, ist diese Übersetzung, für die ich ihm zu grossem Danke verpflichtet bin, etwas unsicher, theils weil schon der arabische Text schwer verständlich, und vermuthlich, wie an so vielen Stellen naturhistorischen Inhaltes, durch unwissende Abschreiber verderbt ist, theils weil er einige wenig oder gar nicht bekannte Worte enthält. Anscheinend handelt es sich, soweit die unvollständige Beschreibung erkennen lässt, erst um eine Reinigung des rohen (aufgelösten und filtrirten²⁾ Salpeters, und dann um eine Verwendung der festen Krystalle, oder des dicken Krystallbreies zu Kühlzwecken; allerdings ist reiner Salpeter zur Eisbereitung nicht brauchbar, aber der sog. raffinirte, und umsomehr der rohe Salpeter, stellten stets Salzgemische dar⁴⁹⁾, die bekanntlich einen erheblich höheren Kältegrad erzeugen als ihre Componenten allein, und eine Eisgewinnung immerhin wenigstens als möglich erscheinen lassen; vielleicht ist aber auch gar nicht gemeint, dass das Wasser materiell, sondern nur dass es dem Geschmacke nach „zu Schnee werde“, welche Auslegung der Schlussworte jedoch mit dem Eingange der Beschreibung, die in klaren Worten die Herstellung von Eis anführt, gleichfalls im Widerspruche bleibt. Mag nun auch die Stelle in ihren Einzelheiten undeutlich und weiterer Aufklärung bedürftig sein, als Ganzes thut sie jedenfalls dar, dass die Anwendung der Kälte-

⁴³⁾ Die Werke dieses Schriftstellers scheinen nicht erhalten zu sein.

⁴⁶⁾ d. h. über Südarabien bezogenen.

⁴⁷⁾ 1 Rotl = 2566 g.

⁴⁸⁾ Das betreffende Wort ist nicht bekannt.

⁴⁹⁾ Leméry, Cours de Chymie 1675; Dresdener Ausgabe von 1726; I, 512. — Berzelius: Lehrbuch der Chemie, 1845, 3, 125.

⁴³⁾ In A. Müller's Textausgabe steht diese Stelle 1, 82.

⁴⁴⁾ S. z. B. bei Plinius, lib. 24, cap. 72 u. 99; lib. 2, cap. 49.

mischungen um etwa drei Jahrhunderte weiter zurückreicht, als man bisher annahm, demnach bis in jene Zeit, zu der der Salpeter nachweislich zuerst im Abendlande bekannt wurde. In chinesischen Schriften findet sich der Salpeter nicht vor etwa 1150 n. Chr. erwähnt, und von China aus gelangte er, wahrscheinlich durch arabische Handelsbeziehungen, nach dem Westen; Ibn-Beithar (1197 bis 1248), ein sehr gelehrter und weitgereister arabischer Compiler, erwähnt ihn unter dem Namen des chinesischen Salzes schon in Spanien, und die arabischen Ärzte verschrieben ihn wegen seines kühlenden Geschmacks als kräftiges Mittel gegen das

Fieber, als das er viele Jahrhunderte hindurch gebräuchlich blieb⁵⁰⁾. Vielleicht hat, wenn man nach zahlreichen Analogien urtheilen darf, gerade dieser kühlende Geschmack die Anwendung des Salpeters auch zum Kühlen von Wasser veranlasst, und falls sich eine solche Erfindung, wie so viele andere arabischen Ursprunges, von Spanien⁵¹⁾ her über das benachbarte Südeuropa ausbreitete, wäre es leicht erklärlich, dass sich gerade Männer wie Villafranca, Zimara, und Latinus Tancredus, Söhne Spaniens oder des mit Spanien in so engem politischem und Handelsverbande stehenden Unteritaliens, zuerst mit ihr näher vertraut zeigen.

Temperatur-Correctionstabeln für aräometrische Messungen und über Methoden zur Ausführung dieser Reductionen.

Von
Paul Fuchs.

I.

Die nachstehenden Tafeln zur Reduction aräometrischer Messungen auf Normaltemperatur sind in erster Linie zur Erweiterung der Anwendung der auf meine Veranlassung durch das glastechnische Institut von Gustav Müller-Ilmenau eingeführten Procentaräometer (Chemzg. 1898 No. 12) bestimmt und liegen deshalb den Intervallen der Tafeln Procente gelöster Substanz zu Grunde. Die bis jetzt berechneten Werthe beziehen sich auf H_2SO_4 , HNO_3 , HCl und NH_3 . Weitere Arbeiten für industriell wichtige Substanzen sind in Angriff genommen. Die an Aräometerablesungen anzubringenden Correctionen zur Reduction der ermittelten Werthe auf die am Instrument verzeichnete Normaltemperatur setzen sich aus zwei Argumenten zusammen:

1. aus der Änderung des Volumens des gläsernen Instrumentes selbst und
 2. aus der Änderung der Dichtigkeit der Eintauchflüssigkeit mit der Temperatur.
- Steigt z. B. die Versuchstemperatur um T_0 über die Normaltemperatur, so wird das Volumen V des Instrumentes zu $V(1 + \alpha[t - T_0])$, wo α die cubische Ausdehnung des verwandten Glases für 1° Temperaturerhöhung bedeutet.

Taucht nun ein Aräometer bei Normaltemperatur in eine Flüssigkeit mit dem Volumen V ein, wenn deren Dichtigkeit d ist, so wird dasselbe bei einer anderen Tem-

peratur T_0 in eine Flüssigkeit tauchen, deren Dichtigkeit

$$d_1 = d[1 + \alpha(t - T_0)]$$

ist.

Nach dieser Formel berechnete Werthe enthält die letzte Tafel. Analog ist der Vorgang bei der Flüssigkeit, die auf Dichtigkeit untersucht werden soll.

Für H_2SO_4 , HNO_3 , HCl und NH_3 enthalten die Tafeln 1 bis 12 die Correctionsgrößen.

II.

An der Hand der in den Tafeln befindlichen Zahlen trägt man sich Curven in ein Coordinatensystem ein, wie Figur 180 zeigt. Für viele Lösungen ist letztere zwischen $+10^0$ und $+20^0$ linear und kann man durch ein einer Correctionscurve paralleles Anlegen eines Lineal jede Rechnung ersparen. Es ist noch zu bemerken, dass das an zwei Stellen gezeichnete, enge Liniennetz sich über das ganze System erstrecken muss.

In der Tafel schreiten die kleinsten Intervalle der Temperatur in $0,1^0$, der Dichtigkeits- bez. Procentgehalt einer Lösung nach ganzen Procenten fort.

In den höchsten Concentrationen trägt man für jedes Procent jeden einzelnen Werth für Reductionen ein, während sonst ein Eintragen von 10 zu 10 Proc. genügt.

Um die Genauigkeit wegen der Kleinheit des ganzen Systems nicht zu beeinträchtigen, sind die Temperaturcorrectionscurven

⁵⁰⁾ Leméry, a. a. O. — Kobert, Pharmakotherapie (Stuttgart 1897), 217.

⁵¹⁾ Über die vielfache Anwendung von Eis und Schnee, innerlich wie äusserlich, in der spanischen, fast durchweg auf arabischen Traditionen beruhenden Medicin des 16. Jahrhunderts s. Prescott, Geschichte Philipp II. (Leipzig 1856, III, 273).