

Dritte Abteilung

8

ZUR GESCHICHTE DER KÄLTEMISCHUNGEN¹

Konstruktion und Leistungsfähigkeit der Eis- oder Kältemaschinen, deren Entwicklung etwa mit dem Jahre 1860 begann und seit 1875 mit staunenswürdigter 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 im 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 betreffs der zahlreichen und oft sehr bemerkenswerten Einzelheiten auf die einschlägige ältere

¹ Vortrag auf der Hauptversammlung des „Vereines Deutscher Chemiker“ 1898 (s. „Zeitschrift für angewandte Chemie“, 1898, S. 739). Einen Teil der diesem Vortrage hier beigelegten Quellen hat auch Herr Dr. C. G. v. Wirkner in seiner Schrift „Geschichte und Theorie der Kälteerzeugung“ (Hamburg 1897) benützt, die er mir kürzlich (nach Ankündigung meines Vortrages) zuzusenden so freundlich war; s. deren historische Einleitung.

Literatur sowie auf die großen Sammelwerke verwiesen werden muß.¹

Daß das Bedürfnis 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. 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, vermutlich bis in das 11. Jahrhundert zurückreichenden Abschnitte gewisse religiöse Zeremonien für das Füllen und Entleeren der Eiskeller vor.² — Die Indier benutzen seit unbestimmbar langer Zeit das Zusammenwirken von Verdunstungskälte und Wärmeausstrahlung, indem sie während ganz klarer und windstiller 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 redigierte, 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

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, S. 161).

² „Schiking“, übers. von Strauß (Heidelberg 1880, S. 241 u. Vorr. 23).

³ „Pantschatantra“, übers. von Fritze (Leipzig 1884, S. 160).

⁴ „Sprüche“ 25, 13.

ähnlich heißt es auch in einem nicht genau datierbaren Distichon der griechischen sogenannten „Anthologie“: „Süßes Getränk ist im Sommer dem Durstenden Schnee“.¹

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, Juvenal und andere bezeugen. Es gab für diese Luxusware verschiedene, vermutlich 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 Schneewasser,² man kühlte den Wein mit Schnee und die Getränke mit Eis, man trank Schnee- und Eiswasser und warf Schnee in die Weinbecher,³ 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 Met und Eis.⁴ 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 soll;⁵ Plutarch erörtert ausführlich die Frage, wieso der Schnee, mit Spreu bedeckt und in dichte neue Tücher eingehüllt, sich so lange Zeit in so gutem Zustande erhalten könne, und findet namentlich diese Einwirkung der wärmenden Spreu auf den kalten Schnee höchst wunderbar,⁶ worin ihm übrigens noch nach Jahrhunderten der heil. Augustinus beistimmt.⁷ Daß der so aufbewahrte Schnee nicht besonders rein war und nach

¹ ed. Regis, No. 169 (Stuttg. 1856, 10). ² Petronius, „Satyricon“ 31 u. 74. ³ Seneca, „Naturgesch. Betrachtungen“ 4, 13; „Briefe“ 78 u. 95. Martial, „Epigramme“ 14, 116 und 118. Juvenal, „Satiren“ 5, 50 und 63. ⁴ „Briefe“ 15. ⁵ „Deipnosophisten“ 3, 96 ff. ⁶ „Tischgespräche“ 6, 6; „Gesundheitsregeln“ 6. ⁷ „De civitate dei“ 21, 4.

dem Schmelzen der wiederholten Filtration durch Siebe und Tücher bedurfte, wird man Seneca ohne weiteres glauben, auch erklärt sich hieraus die dem Hippokrates nachgesprochene Versicherung des Plinius,¹ daß alles Schnee- und Eiswasser höchst ungesund sei und vielerlei Krankheiten hervorrufe, besonders Leberverhärtung.² 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 Plinius³ zuerst der Kaiser Nero, bekanntlich ein großer Feinschmecker, und hierzu stimmt die Erzählung des Sueton,⁴ Nero habe, als er kurz vor seinem Tode auf der Flucht aus einer Pfütze trinken mußte, ironisch ausgerufen: „Seht, dies ist Neros Kühltrank!“ Nero soll auch zuerst bemerkt haben, daß vorher erwärmt gewesenes Wasser sich leichter und rascher abkühlen lasse; diese Erscheinung, die offenbar auf der Austreibung gelöster Luft und Kohlensäure beruht, die tatsächlich die Abkühlung verzögern, erwähnt jedoch bereits Aristoteles,⁵ ja sogar schon Hippokrates, falls der Bericht des Galenos (131 bis 200 n. Chr.) zuverlässig ist.⁶ Letzterer selbst erzählt, daß man in Ägypten vorher erwärmtes Wasser in flache Tonschüsseln 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 Tonschüsseln 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 lehrt,⁷ sowie des späteren Macrobius,⁸ ist der unglaubliche

¹ „*Histor. natural.*“ 31, 21. ² Seneca, „*Brief*“ 95. ³ „*Histor. natural.*“ 31, 23. ⁴ Sueton, „*Nero*“, cap. 48. ⁵ „*Meteorologie*“ 1, 12.

⁶ „*Commentar. de morbis vulgar.*“ 4, 10. „*De compos. medicam.*“ 2, 1.

⁷ ed. Schulze (Heidelberg 1874), 67. ⁸ „*Saturnalien*“ 7, 12.

v. Lippmann, Beiträge

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 anhäufen,¹ und der Usurpator Carinus (um 285) sogar sein Badewasser aus Schnee bereiten!²

Während des frühen Mittelalters zeichneten sich namentlich die üppigen Hofhaltungen der Kalifen in Damaskus und Bagdad, sowie der ägyptischen Sultane in Kairo, durch ähnliche Prunksucht und Verschwendung aus. Schon im 8. Jahrhundert 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 tut;³ der Kalif Mahdi (775 bis 785) brachte zuerst Schnee in ganzen Kamelladungen bis nach Mekka,⁴ und einer seiner Nachfolger schützte sich gegen die Sommerhitze durch Aufenthalt in einem Zimmer mit doppelten Wänden, deren Zwischenraum mit Schnee gefüllt wurde. Zu Kairo empfang, so erzählt um 1040 der persische Reisende Nassiri-Chosrau, allein die Küche des Sultans täglich vierzehn Kamelladungen Schnee, zu dessen Transport von Syrien nach Ägypten ein besonderer Eildienst mit mehreren Relaisstationen bestand.⁵ Auch in späterer Zeit rühmen die Reisenden Frescobaldi (1384) und Casola (1494) die Menge und die treffliche Erhaltung des Schnees in Damaskus und in Syrien,⁶ und zu Kairo erstreckte sich dessen Gebrauch auf alle Bevölkerungs-

¹ Lampridius, „Heliogabalus“, cap. 23. ² Vopiscus, „Carinus“, cap. 15. ³ S. meine „Geschichte des Zuckers“ (Leipzig 1890), S. 111 u. 113.

⁴ Gibbon, „History of the decline . . .“ (Philad. 1868), 5, 297. ⁵ „Geschichte des Zuckers“ S. 142. ⁶ ebd. S. 203.

schichten, wie dies die Erzählungen „Tausend und eine Nacht“ beweisen, deren jetzt vorliegende Fassung vermutlich um 1400 dort redigiert ist.¹

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. Dem 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 unglasierte poröse Tongefäße (sogenannte 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 ungesund.² Bellon (Bellonius), der auf seinen Reisen an vielen Orten, z. B. in Konstantinopel, während der heißen Jahreszeit Schnee und Eis genießen sah, glaubt, man müsse dies in Frankreich ebenso gut aufbewahren können, wie in anderen, viel heißeren Ländern;³ aber noch in der gegen 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 in dessen Verlauf zum Monopol erklärt und verpachtet, später aber wieder freigegeben, weil dieses Monopol infolge der erhöhten Preise nichts einbrachte.⁴

Der ersten Nachricht über die Anwendung künstlicher

¹ „Geschichte des Zuckers“ S. 215.

² „De re cibaria“ (Lyon 1560), 16, 9.

³ „Observationes“ (1553), 3, 22.

⁴ Zu Panama bestand noch 1859 ein solches Eismonopol (s. Scherzer in der „Reise der Novara“, Wien 1878, II, S. 587).

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 aliud 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 Kristallisation wiedergewonnen und dann abermals benutzt werden; sie sei durch die Wahrnehmung veranlaßt worden, daß Salzsoolen im Sommer stets kühler schmeckten als reines Wasser, und er habe zuerst ihre (nach echt scholastischen Prinzipien 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 erteilt auf die Frage des Herzogs von Ferrara, worauf sie denn 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 „Centuriae 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 könne,¹ und ebenso berichtet 1607 sein Landsmann, der Professor der Medizin Latinus Tancredus, daß Schnee und Salpeter große Kälte ergäbe, ja Wasser zu klarem festem Eise erstarren mache.² 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 Kommentar zum „Canon“ des arabischen Arztes und Schriftstellers Avicenna, daß in der Tat selbst der Wein in einem solchen Gemische erstarre, das man übrigens auch durch ein Gemenge von 1 Teil Schnee und $\frac{1}{3}$ Teil 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 Salpeter,³ läßt es dahingestellt, ob man aus Wasser und Salpeter allein wirklich Eis zu bereiten imstande sei, und bezeichnet die ganze Erfindung als eine der bemerkenswerten der neueren Zeit. In gleichem Sinne äußert sich 1627 Nonnius, der Verfasser einer vielgelesenen „Diätetik“, sowie 1644 der Jesuit Cabeus; in seinem Kommentar zur „Meteorologie“ des Aristoteles behauptet er, bei genügend lebhafter Bewegung mittels 35 Teilen Salpeter 100 Teile Wasser in festes Eis verwandelt zu haben, „wobei die Bewegung

¹ „Magia naturalis“ 22, 20.

² „De fame et siti“ 2, 27.

³ „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.

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 an;¹ sein Zeitgenosse, der gelehrte Aldrovandi, beschäftigte 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!

Zu wissenschaftlichen Zwecken stellte zuerst der italienische Physiker Aggiunti gegen 1635 Gefrierversuche mittels Wasser und verschiedener Salze 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 Versuchsreihen,² 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 Hähchen- 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 Kapitel über Kältemischungen ganz Selbständiges oder nur eine Wiederholung älterer Boylescher Versuche wiedergeben, steht nicht fest; sie berichten ausführlich über die Einwirkung von Salz, Salpeter, Salmiak und Alkohol, sowie von deren Gemischen auf Wasser, Schnee und Eis. Die Versuche von St. Geoffroy (1700) und Homberg (1701)

¹ „Meteore“, cap. 8.

² „Historia experimentalis de frigore.“

gehen über den Rahmen der Boyleschen nicht wesentlich hinaus.

Den Gedanken, durch eine Eis-Kochsalz-Mischung den Nullpunkt des Thermometers festzulegen, faßte zuerst 1688 Dalencé und dies ist bemerkenswert, 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 zwei Teilen Eis und einem Teil Kochsalz nur zur Graduierung seines Thermometers anwandte, und mit diesem die Temperaturabnahme, die Kältemischungen verschiedener Zusammensetzung hervorrufen, schon quantitativ prüfte.¹

Eine sehr vollständige Zusammenstellung der bis 1737 veröffentlichten Tatsachen und Ansichten gibt eine aus diesem Jahre stammende Leipziger Dissertation „Caussae frigoris et glaciei“ J. H. Winckler's, desselben Physikers, der sich später durch die Verbesserung des elektrischen Konduktors und Reibzeuges, sowie durch die selbständige 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 und vorher erwärmt gewesenes Wasser soll nach diesen Autoren deshalb leichter gefrieren, weil die kalten Winde subtile Teilchen, vermutlich salzartiger Natur, herbeitragen, die sich den flüssigen Teilchen des Wassers beimischen, sie nach der Art der Kältemischungen abkühlen, und dadurch zwingen fest zu werden; woher aber, so fragt Winckler, sollen die hierzu nötigen, nicht unbeträchtlichen Salzteilchen kommen, und wieso kann das Eis leichter als Wasser sein, falls es so viel mehr subtile

¹ S. Baumé, „Kleinere chemische Schriften“ (Frankfurt 1800, S. 336).

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 Eiskristalle (d. i. des Bergkristalls) in den nämlichen sechseckigen Figuren, die von allen Salzen allein der Salpeter zeige.¹ — Nach Versuchen von Lister, so berichtet Winckler, gefrieren mit steigender Schwierigkeit die wässerigen Lösungen von Mauersalpeter, rohem ägyptischem Natron und Meersalzen, 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 Hamberger beobachteten, mittels Eis und stärkstem Alkohol, Schnee, Kochsalz und Weingeist, oder Alkohol und Eis oder Schnee nebst konzentrierter Salzsäure oder Salpetersäure, ja die Kälte kann hierbei so groß werden, daß diese Säure selbst gefriert und kristallinisch 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 Kenntnis 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's,² zuerst Nab sowie Braun in Petersburg 1759/60

¹ Die Entstehung des Bergkristalls 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. Humboldt, „Centralasien“, Berlin 1844, 2, S. 149).

² „Geschichte der Versuche über das Gefrieren des Quecksilbers“ (London 1783).

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 Versuchen;¹ 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 machte;² eine geringere Abkühlung zeigte sich beim Lösen von Zucker in Wasser,³ wie dies schon Boyle wahrgenommen und 1744 Machy für Zucker und Milchzucker bestätigt hatte.⁴ Die Ursache dieser Erscheinung sucht auch Baumé ausschließlich in einer gelegentlich aller solchen Reaktionen eintretenden Schmelzung und Lösung; es ist erwähnenswert, daß sich zur nämlichen Zeit (1763) Kant ebenfalls mit dieser Frage beschäftigte, und die Kälte als durch die Kontraktion des Volumens der Mischung hervorgerufen ansah.⁵

Von Versuchen späteren Datums sind noch hervorzuheben: die von Lowitz (1793), dessen Gemenge aus trockenem Schnee und kristallisiertem 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, Pfaundler und Andere einzugehen, liegt nicht mehr in der Absicht dieses Vortrages, und ebenso wenig soll eine Beschreibung der zahlreichen, zu praktischen, namentlich häuslichen und kulinarischen Zwecken empfohlenen

¹ „Kleinere chemische Schriften“ (Frankfurt 1800), S. 397. ² ebd. S. 135, 108, 505, 495, 501. ³ ebd. S. 209. ⁴ S. meine „Chemie der Zuckerarten“ (Braunschweig 1904), S. 1162 u. 1541. ⁵ „Versuch, den Begriff der negativen Größen in die Weltweisheit einzuführen“ (Werke 1838, 1, S. 139).

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 Waren, auch außerhalb der Sommerzeit, wagte aber erst 1750 Dubuisson, ein Geschäftsnachfolger Procope's, da bis dahin die Vorurteile des großen Publikums, und namentlich auch der Ärzte, unüberwindlich gewesen waren.

Wie vorhin erwähnt, hat man bisher allgemein dem Blasius Villafranca (1550) die erste Mitteilung über die künstliche Abkühlung durch Salpeter zugeschrieben, und es erübrigt noch die Frage, auf welche Weise denn wohl sein Zeitalter zur Kenntnis jener Erscheinung gelangt sei? Nach Aldrovandi's Mitteilungen, 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 lebte.¹ Der Autor spricht daselbst über die Darstellung des Eises, von der er zwei Methoden anführt: die eine, die sich sichtlich auf antike Reminiszenzen über die kühlende Kraft gewisser Pflanzen und des Essigs gründet,² lautet, der Angabe

¹ In A. Müllers Textausgabe steht diese Stelle 1, 82. bei Plinius, lib. 24, cap. 72 u. 99; lib. 2, cap. 49.

² S. z. B.

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 Bachtawaihi¹ teilt in seinem „Buche der Einleitungen“ folgendes Rezept zur künstlichen Herstellung von Eis mit: Man nimmt vom besten südarabischen² Salpeter ein Rotl,³ zerkleinert ihn gründlich, tut 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 tut man in eine Flasche, die man gut verkorkt, und will man Eis herstellen, so nimmt man einen neuen, mit reinem Wasser gefüllten Behälter(?),⁴ bereitet darin zehn Miskâl Salpeterwasser, läßt eine Stunde lang stehen, und es wird zu Schnee“. Wie mir Herr Prof. Dr. A. Fischer in Berlin mitteilt, ist diese Übersetzung, für die ich ihm zu großem Danke verpflichtet bin, etwas unsicher, teils weil schon der arabische Text schwer verständlich, und vermutlich, wie an so vielen Stellen naturhistorischen Inhaltes, durch unwissende Abschreiber verderbt ist, teils 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 filtrierten?) Salpeters, und dann um eine Verwendung der festen Kristalle oder des dicken Kristallbreies zu Kühlzwecken; allerdings ist reiner Salpeter zur Eisbereitung nicht brauchbar, aber der sogenannte raffinierte, und um so mehr der rohe Salpeter, stellten stets Salzgemische dar,⁵ die bekanntlich einen erheblich

¹ Die Werke dieses Schriftstellers scheinen nicht erhalten zu sein.

² d. h. über Südarabien bezogenen. ³ 1 Rotl = 2566 g. ⁴ Das betreffende Wort ist nicht bekannt. ⁵ Leméry, „Cours de Chymie“ 1675; Dresdener Ausgabe von 1726; I, S. 512. — Berzelius: „Lehrbuch der Chemie“, 1845, 3, S. 125.

höheren Kältegrad erzeugen als ihre Komponenten 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 tut sie jedenfalls dar, daß die Anwendung der Kältemischungen 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 Kompilator, erwähnt ihn unter dem Namen des chinesischen Salzes schon in Spanien, und die arabischen Ärzte verschrieben ihn wegen seines kühlenden Geschmackes als kräftiges Mittel gegen das Fieber, als das er viele Jahrhunderte hindurch gebräuchlich blieb.¹ Vielleicht hat, wenn man nach zahlreichen Analogien urteilen 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 Spanien² her über das benachbarte Südeuropa ausbreitete, wäre es leicht erklärlich, daß sich gerade Männer wie Villafraanca, Zimara und Latinus Tancredus, Söhne Spaniens oder des mit Spanien in so engem politischem und Handelsverbande stehenden Unteritaliens, zuerst mit ihr näher vertraut zeigten.

¹ Leméry, a. a. O. — Kobert, „Pharmakotherapie“ (Stuttgart 1897), S. 217.

² Über die vielfache Anwendung von Eis und Schnee, innerlich wie äußerlich, in der spanischen, fast durchweg auf arabischen Traditionen beruhenden Medizin des 16. Jahrhunderts s. Prescott, „Geschichte Philipp II.“ (Leipzig 1856, III, S. 273).