

## Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Verwandtschaft.

Um die allmälige Ausbildung der Erkenntniß der Verwandtschaftserscheinungen einzusehen, haben wir zunächst darauf vorzugsweise Bedacht zu nehmen, wie die Erfahrungen über die verschiedene Stärke der Verwandtschaft sich entwickelten, und wie man diese zu erklären suchte; da Erfahrungen in dieser Beziehung die ersten waren, aus welchen eine wissenschaftliche Behandlung der Affinitätslehre hervorging. Was die anderen Wirkungen der Verwandtschaft angeht, so werde ich unten, namentlich bei der Betrachtung der Ansichten über die chemische Verbindung, das dahin Gehörige mittheilen.

Wir wollen die Entwicklung der Kenntnisse über die verschiedene Stärke der Verwandtschaft unter zwei abgeordneten Gesichtspunkten behandeln. Zuerst wollen wir die empirischen Erfahrungen, die man im Laufe der Zeit darüber machte, verfolgen, während eines Zeitabschnittes, wo entweder noch gar keine Theorie darüber bestand, oder wo die aufgestellten theoretischen Ansichten doch nur von untergeordnetem Einflusse auf die Untersuchungen waren. Bis zu dem Ende des 18. Jahrhunderts sind die Bemühungen der Naturforscher, die Verwandtschaftserscheinungen zu erkennen, vorzugsweise auf das Empirische gerichtet; nach dieser Zeit tritt die theoretische Behandlung weit einflussreicher hervor, und wir wollen abge sondert die bis dahin aufgestellten Theorien durchgehen und daran die Betrachtung der weiteren Fortschritte der Affinitätslehre knüpfen.

Da die ganze Chemie auf Verwandtschaftserscheinungen beruht, so mußten natürlich gleich mit den ersten chemischen Operationen Vorgänge bekannt werden, welchen die verschiedene Größe der Verwandtschaft verschiedener Stoffe zu einem dritten zu Grunde lag. Aber erst spät fing man an, die Umstände genauer festzusehen, wann eine Zersetzung, wann eine

Erkenntniß  
der verschiede-  
nen Stärke der  
Verwandtschaft.

Erkenntnis der  
verschiedenen Stärke  
der Verwandtschaft

Abscheidung erfolgt. Davon, zu welcher Zeit zuerst Erscheinungen, die auf der verschiedenen Stärke der Verwandtschaft beruhen, beobachtet wurden, kann hier nicht die Rede sein; die ersten metallurgischen Beschäftigungen kann man als die ersten künstlicheren Operationen ansehen, wo die verschiedene Stärke der Affinität praktisch genutzt wurde; aber hinsichtlich des Vorganges bei diesen Operationen wurde lange Zeit in keiner Weise nach theoretischer Erklärung gestrebt, lange findet man nicht einmal eine Bezeichnung der Ursache der dahin gehörigen Erscheinungen versucht. Bei den vielen Experimenten, welche auf den Wirkungen der verschieden großen Affinität beruhen, wurden vor dem 17. Jahrhundert stets nur die Resultate als Facta angegeben, ohne irgend ein Bestreben, den vorgegangenen Proceß zu erläutern. — Als eine der ältesten Operationen, die auf einer einfachen Wahlverwandtschaft beruhen, muß die Methode des Dioscorides (der in dem ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung lebte) genannt werden, das Quecksilber aus dem Zinnober durch Erhitzen mit metallischem Eisen abzuscheiden. Geber im 8. Jahrhundert stellte viele Experimente an, die auf der Wirkung der Wahlverwandtschaft beruhen, gleichfalls ohne diese Kraft irgendwie zu bezeichnen. Basilus Valentinus im 15. Jahrhundert hat in seinen »Handgriffen« eine Stelle, wo er alle ihm bekannten Fällungen zusammengetragen zu haben scheint, und da die meisten von diesen auf Wirkungen der Wahlverwandtschaft beruhen, so theile ich sie hier mit: »Vitriol schlägt nieder Mercurium vivum, und Sal Tartari das  $\odot$ ,  $\ddagger$  und gemein Salz das  $\gg$ ,  $\sigma$  die  $\ddagger$ , eine Lauge von Büchenaschen den Vitriol, Essig den gemeinen Schwefel,  $\sigma$  tartarum, und Salpeter den Antimonium.« Hier ist alles mögliche Ungleichartige zusammen unter dem gemeinsamen Namen des Niederschlagens begriffen, einem Ausdrucke, der später vorzugsweise für Erscheinungen, die auf Wahlverwandtschaften beruhen, angewandt wurde. — Angelus Sala im Anfange des 17. Jahrhunderts wußte, daß die Schwefelsäure aus dem Salpeter Scheidewasser austreibt. — So waren eine Menge Erscheinungen bekannt, welche auf der Verwandtschaft beruhen; die Erklärung indeß konnte kaum eher gegeben werden, bevor der Begriff einer chemischen Verbindung festgestellt war. Zu den Thatfachen, die besonders dahin gehören und bald allgemeiner bekannt wurden, gehört namentlich die Fällung eines Metalls aus seiner Auflösung durch ein anderes; die dahin bezüglichen Nachrichten werde ich unten, wo die Metallfällungen ausführlicher erörtert werden sollen,

Älteste Wahrnehmungen darüber.

mittheilen. Aber nirgends findet sich vor der Mitte des 17. Jahrhunderts eine Andeutung der Ursache dieser Erscheinungen.

Glauber spricht zuerst bestimmt davon, daß ein Körper nicht gleiche Neigung habe, sich mit jedem beliebigen andern zu verbinden. Er weiß, daß hier eine Verschiedenheit stattfindet, daß das Bestreben eines Stoffes, sich mit einem andern zu vereinigen, verschieden ist, je nach der Natur des letzteren; daß ein Körper eine Verbindung zerlegen kann, weil er zu einem der Bestandtheile eine größere Verwandtschaft hat, als die Bestandtheile unter sich. Er drückt sich in dieser Beziehung, ohne übrigens sich der Bezeichnung Verwandtschaft je zu bedienen, sehr bestimmt und richtig aus. Sehen wir zuerst, wie seine Ansichten hinsichtlich solcher Erscheinungen sind, die auf einfacher Wahlverwandtschaft beruhen. Glauber weiß, daß Kali, Kalk oder Zinkoxyd in der Hitze aus dem Salmiak das Ammoniak austreibt, und äußert sich in seinem 1648 publicirten Buche *novi furni philosophici* in folgender Art über die Gewinnung des flüchtigen Laugensalzes. Er sagt, man könne zur Abscheidung des Ammoniaks aus dem Salmiak sich nicht jeder beliebigen Erde bedienen, sondern nur eines der eben angegebenen Stoffe; andere Körper, Bolus, Ziegelerde, Sand z. B. verhielten sich kraftlos, und die Wirkung der vorgeschriebenen Materien beruhe darauf, »weilen der Galmei« (wie auch Kali und Kalk) »solcher Natur ist, daß er große Gemeinschaft mit allen acidis hat, dieselben sehr liebet und auch von ihnen geliebt wird; also henket sich das sal acidum« (die Salzsäure) »in der Wärme an denselben, verbindet sich damit, dadurch das sal volatile« (das Ammoniak) »ledig gemacht und zu einem subtilen spiritu distillirt wird.« Auch bei complicirteren Erscheinungen weist er nach, wie Fällungen durch Aufhebung früher bestandener und Bildung neuer Verbindungen vor sich gehen. In dem angeführten Werke erklärt er, wie durch Vermischen von Goldsolution und Kieselfeuchtigkeit ein Niederschlag von Kieselerde und Gold(oxyd) entsteht. »Das aqua regis hat durch seine Acidität das sal tartari getödtet und kraftlos gemacht, daß es sein angenommenes Kieselstein oder Sand« (die aufgelöste Kieselerde) »hat müssen fallen lassen; hingegen hat auch das sal tartari bei dem liquore silicum die Schärfe des aquae regis zunichte gemacht, daß es sein angenommenes Gold nicht länger hat halten können; dadurch also zugleich das Gold und Kieselstein von ihrem solvante erlediget sein.«

Erkenntniß  
der einfachen  
Wahlverwandtschaft.

Annahme der  
Kenntnisse über die  
einfache Verwandtschaft.

Diese Erklärungsweisen von Glaubern sind sehr genügend; von seiner Zeit an finden wir überhaupt die Ansicht mehr angenommen und ausgesprochen, daß irgend ein Stoff sich lieber mit einem gewissen, als mit einem andern verbindet, daß er mit dem letzteren verbunden aus der Verbindung ausscheidet, um sich mit dem ersteren zu vereinigen. Es zeigt dies z. B. die schon oben angeführte Stelle Sylvius de le Boë's vom Jahre 1659, wonach dieser jedesmal eine Ausscheidung eines Metalls aus seiner Auflösung in einer Säure annimmt, *quoties aliud metallum praedicto acido magis affine additur solutioni*. Vorzüglich berichtigte Ansichten in dieser Beziehung finden sich bei Boyle, und die verschiedenen Grade der Verwandtschaft hatte er in vielen Fällen genau beobachtet und richtig angegeben. So, um nur einige Belege anzuführen, weiß er, daß Kali das Ammoniak aus seinen Verbindungen austreibt, und dies findet nach ihm (*Memoirs for the natural history of human blood*, 1684) deshalb statt, weil die Säure zu dem fixen Laugensalz mehr Verwandtschaft hat, als zu dem flüchtigen (*being more congruous to the fixed salt than to the volatile*). Ebenso weiß er, daß die ägenden Alkalien die stärkste Affinität haben gegen starke Säuren, und daß, was in den ersteren aufgelöst ist, durch letztere daraus gefällt werden kann; er erklärt so das Ausfällen der Schwefelmilch aus der Schwefelleberlösung. Noch mehr hierher Gehöriges von Boyle will ich verschieben bis dahin, wo von den Bestrebungen die Rede ist, die Ursache der Verwandtschaft zu bestimmen; das eben Mitgetheilte reicht indeß schon hin, um einzusehen, wie klar und richtig Boyle die Affinitätsphänomene aufgefaßt hat. Seine Beobachtungen über die charakteristische, sich unter allen Umständen äußernde, Verwandtschaft, welche gewisse Stoffe zu gewissen anderen zeigen, und wodurch sich diese gegenseitig erkennen lassen, gehören mehr dem Bericht über die Ausbildung der analytischen Chemie an.

Immer mehr erweiterte sich gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die Kenntniß der verschiedenen Stärke der Verwandtschaft einzelner Substanzen zu einander. So erklärte schon der Engländer Mayow, der 1679 starb, daß allgemein die Laugensalze größere Neigung, sich mit den Säuren zu verbinden, haben, als irgend eins der Metalle; die verschiedene Stärke in der Verwandtschaft der Säuren zu den Alkalien und Metallen untersuchte Stahl im Anfange des 18. Jahrhunderts, und fand, daß unter allen Säuren die Schwefelsäure, dann die Salpetersäure, die mächtigsten

feien, welche alle anderen Säuren aus ihren Verbindungen austreiben; und viele andere einzelne Beobachtungen wurden gemacht, welche die Kenntniß der Abstufungen in der Verwandtschaft der verschiedenen Materien zu einander erweiterten.

Ganz besonders wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand gerichtet, als man anfang, in Tafeln die Reihenfolge auszudrücken, in welcher die Verwandtschaft verschiedener Stoffe zu einem und demselben Körper ab- oder zunimmt; diese Verwandtschaftstafeln wurden hauptsächlich durch St. F. Geoffroy, von 1718 an, in die Wissenschaft eingeführt, wo sie lange Zeit ein großes Ansehen behaupteten.

Aufstellung der  
Verwandtschafts-  
tafeln.

Schon Boyle hatte 1675 darauf aufmerksam gemacht, daß Kupfer, welches Silber aus seinen Auflösungen fällt, seinerseits wieder durch Zink oder Eisen aus seinen Lösungen abgetrennt werden kann; es war damit eine Reihenfolge in der Anziehung der Säuren zu diesen verschiedenen Metallen gegeben. Vollständiger noch hatte Glauber schon 1648 die Reihenfolge angegeben, in welcher die verschiedenen Metalle sich an Neigung übertreffen, mit dem Quecksilber in Vereinigung zu treten. »Wenn in einer Erde Gold, Silber, Kupfer und Eisen wären,« sagt er, »so würde der Mercur erstlich nur das Gold allein zu sich nehmen, hernach das Silber, dann das Kupfer, zuletzt das Eisen ganz ungerne, wegen seiner Unreinigkeit; Zinn und Blei zwar auch gerne, am allerliebsten aber das Gold.« — Stahl hatte schon im Anfange des 18. Jahrhunderts verschiedene solcher Verwandtschaftsreihen ziemlich vollständig durch Versuche bestimmt; so z. B. die des Schwefels in Bezug auf die Metalle, indem er zusammenstellte, daß der Schwefel durch Antimon vom Quecksilber, durch Blei vom Silber, durch Kupfer vom Blei, durch Eisen vom Kupfer abgetrennt werde; ebenso die der verschiedenen Metalle zu Säuren im Allgemeinen, wo er als die Reihenfolge, in welcher die Anziehung der Metalle zu den Säuren abnimmt, folgende angab: Zink (wird, wie er sich ausdrückt, am leichtesten von scharfen Salzen angegriffen, nächst ihm das) Eisen, Kupfer, Blei und Zinn, Quecksilber, Silber. Für die Verwandtschaft der Säuren zu Alkali gab er an, daß Bitriolöl die Salpetersäure, Salpetersäure die Salzsäure austreibt. — Ganz im Geiste jener Zeit also lag es, die Verwandtschaften der Körper unter einander allgemein in Form von Reihen darzustellen, und in St. F. Geoffroy's Tabellen findet sich dies auf eine für die damalige Zeit sehr vollständige und erschöpfende Art ausgeführt.

Geoffroy's Verwandtschaftstafeln.

St. F. Geoffroy publicirte zuerst 1718 in den Denkschriften der Pariser Akademie Verwandtschaftstafeln, in einer Einrichtung, welche lange Zeit unverändert beibehalten wurde. Er sprach damals zuerst auch den Satz der einfachen Wahlverwandtschaft aus: toutes les fois, que deux substances, qui ont quelque disposition à se joindre l'une avec l'autre, se trouvent unies ensemble; s'il en survient une troisième, qui ait plus de rapport avec l'une des deux, elle s'y unit en faisant lacher prise à l'autre. Die von ihm zugleich mitgetheilten Verwandtschaftstafeln dienten als Beispiele und Belege zu diesem Satze. Jede Tafel bestand aus einer Columne, welche überschrieben war mit dem Namen irgend eines Stoffes. In der Columne selbst waren die Körper, welche zu diesem Stoffe Verwandtschaft haben, in der Reihenfolge angeführt, wie ihre Verwandtschaft zu ihm abnimmt, so daß also immer ein später genannter Stoff dem in der Aufschrift genannten weniger verwandt ist, als ein früher genannter, und daß jede Verbindung, bestehend aus dem in der Aufschrift genannten Körper und einem in der Columne genannten, zersetzt wird durch jeden dem letzteren in der Reihenfolge der Columne vorhergehenden. Von den sechszehn Verwandtschaftstafeln, welche Geoffroy 1718 unter der Bezeichnung tables des rapports bekannt machte, will ich folgende als die interessantesten hier eintücken.

Säuren im Allgemeinen.	Schwefelsäure.	Salpetersäure.	Salzsäure.	Schwefel.
Fixes Alkali	Delicantes Princip <sup>1)</sup>	Eisen	Zinn	Fixes Alkali
Flüchtiges Alkali	Fixes Alkali	Kupfer	Antimon	Eisen
Absorbirende Erden	Flüchtiges Alkali	Blei	Kupfer	Kupfer
Metalle	Absorbirende Erden	Quecksilber	Silber	Blei
	Eisen	Silber	Quecksilber	Silber
	Kupfer		Gold	Antimon
	Silber			Quecksilber
				Gold

<sup>1)</sup> Unter ölichem Princip (principe huileux) versteht Geoffroy das Phlogiston.

Fires Alkali.	Flüchtiges Alkali.	Absorbirende Erden.	Metalle.	Queckfilber.
Schwefelsäure	Schwefelsäure	Schwefelsäure	Salzsäure	Gold
Salpetersäure	Salpetersäure	Salpetersäure	Schwefelsäure	Silber
Salzsäure	Salzsäure	Salzsäure	Salpetersäure	Blei
Eßig			Schwefel	Kupfer
Schwefel				Zink
				Antimon

Geoffroy's Verwandtschaftstafeln.

Diese Art, die verschiedene Stärke der Affinität verschiedener Stoffe zu Einem bestimmten auszudrücken, wurde bald sehr beliebt. Die ursprünglichen Tafeln St. F. Geoffroy's wurden bald verbessert und erweitert, durch ihn selbst schon 1720, und bald wurden in Frankreich und Deutschland unzählige Berichtigungen und Erweiterungen versucht. Besonders Ansehen unter der großen Menge von Verwandtschaftstafeln, die im Laufe des 18. Jahrhunderts erschienen, genossen nach denen Geoffroy's in Frankreich die, welche Groffe 1730 herausgab, die von Limburg, welche von der Pariser Akademie 1758 als Preisschrift gekrönt und 1761 publicirt wurden, die von Demachy 1774; in Deutschland die von Sclert 1750, von Marherr 1762, von Wenzel 1777, bis endlich in allen Ländern die von Bergman 1775 publicirten als die vollständigsten und richtigsten allgemein anerkannt wurden. Die Behandlungsweise, welche Bergman auf die Lehre von der Verwandtschaft anwandte, unterschied sich in vieler Beziehung von der seiner Vorgänger; seine Untersuchung umfaßte viel mehr alle einzelnen Umstände, von welchen die Art des Erfolgs, von welchen die Wirkungen der Verwandtschaftskraft abhängen; namentlich beachtete er genauer, als dies je vor ihm geschehen war, den Einfluß der Wärme auf die Verwandtschaft, und gerade dies war es, was seine Arbeiten über die Affinität von allen früheren unterscheidet. Bevor wir die Verwandtschaftstafeln von Bergman selbst näher betrachten, wollen wir untersuchen, wie sich die Kenntnisse über die Abänderung der Verwandtschaftsgröße durch die Wärme allmählig entwickelte.

Die Verwandtschaftsreihe verschiedener Körper zu Einem bestimmten zu untersuchen, erfordert eine Reihe von Beobachtungen, welche, unter denselben Umständen angestellt, vergleichbare Resultate geben. Die Körper, deren Verwandtschaft zu einander untersucht, oder deren verschieden große Ver-

Erkenntniß des Einflusses der Wärme auf die Wahlverwandtschaft.

Erkenntnis des  
Einflusses der  
Wärme auf die  
Wahlverwandts-  
chaft.

wandtschaft zu einem dritten verglichen werden soll, müssen in Zuständen mit einander in Berührung gebracht werden, wo sich ihre chemischen Wirkungen ungehindert äußern können; man muß sie allgemein im flüssigen Zustande auf einander einwirken lassen. Es kann dies geschehen durch Auflösen oder durch Schmelzen; im ersteren Falle werden Verwandtschaftserscheinungen bei gewöhnlicher, oder doch davon nur wenig abweichender, Temperatur beobachtet, im letzteren bei erhöhter. Um die ersten Verwandtschaftstafeln zu construiren, wurden beide Wege angewandt; die Verwandtschaftsreihe der Säuren zu den Alkalien, Erden oder Metallen bestimmte St. F. Geoffroy, indem er diese Körper in Auflösungen zusammenbrachte (also für gewöhnliche Temperatur); die Verwandtschaftsreihe des Schwefels zu den Metallen, indem er in der Hitze Metalle auf Schwefelmetalle einwirken ließ, und die dabei eintretenden Zersetzungen beobachtete (wo er Resultate für sehr erhöhte Temperatur erhielt). Die auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Resultate hielt man für vergleichbar, weil man zu jener Zeit nur selten versucht hatte, dieselben Stoffe bei sehr verschiedenen Temperaturen auf einander einwirken zu lassen, und zu sehen, ob deßungeachtet derselbe Erfolg eintrete. Man vernachlässigte ganz, daß die verschiedenen Verwandtschaftsreihen unter sehr verschiedenen Umständen erhaltene Resultate waren; man vernachlässigte zu untersuchen, ob jede Verwandtschaftsreihe bei jeder Temperatur dieselbe ist.

Beobachtungen, aus welchen ein Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Affinitätsgröße hervorging, waren indeß schon früher bekannt. Daß namentlich die Wärme einen entschiedenen Einfluß auf die Aeußerung der Verwandtschaft ausübt, daß viele chemische Wirkungen, welche Folge von Verwandtschaft sind, erst bei erhöhter Temperatur eintreten, war so lange bekannt, als irgend chemische Operationen angestellt worden waren. Aber auch in der Beziehung, daß die Wärme nicht allein die Verwandtschaftsäußerungen hervorrufend, sondern auch die Stärke der Verwandtschaften in verschiedenem Grade bedingend wirkt, waren, wenn auch später, doch verhältnißmäßig schon früh, Erfahrungen gemacht, allein man schenkte ihnen keine Aufmerksamkeit, wenigstens zog man aus ihnen nicht die Folgerung, daß jede Verwandtschaftsreihe nur für Eine Temperatur richtig ist. — Schon Stahl, der überhaupt die Verwandtschaftserscheinungen richtiger beobachtete, als alle seine Vorgänger und die meisten seiner unmittelbaren Nachfolger, hatte den Einfluß der Temperatur auf den Erfolg chemischer

Zerfetzungen wohl bemerkt; er hatte beobachtet, daß die Verwandtschaftserscheinungen bei niedriger Temperatur manchmal gerade den bei höheren Wärmegraden eintretenden entgegengesetzt sind. So beschreibt er z. B. genau, wie in der Kälte das Kalomel durch Silber zerlegt wird, während in der Hitze das Hornsilber durch Quecksilber zerlegt wird. In seiner Schrift »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen, daß sie aus einer zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen«, welche 1738 publicirt wurde, läßt er sich darüber folgendermaßen aus: »Wenn man mercurium sublimatum dulcem in eine solutionem argenti legt, so fällt das Silber als eine cornua zu Boden, das aqua fort aber greift dagegen das Quecksilber an. — Nun nehme ich frisches laufendes Quecksilber — —; dieses mische ich unter jene lunam cornuam und gebe ihm gebühlich Feuer; so steigt mir wieder ein mercurius dulcis auf, wie er zuerst dazu gebraucht gewesen. Nun hatte gleichwohl in der ersten Arbeit das Silber von dem mercurio dulci sein Salzwesen« (die Säure) »übernommen, — — wenn aber eine kleine anderweitige Vorbereitung« (die Wärme) »dazwischen kommt, so kehrt sich das ganze Blatt um, und das Silber wirft ihm das vorher angehängte acidum salis wieder auf den Leib, so gar, daß er sich wieder damit auf und davon packen muß.« Solche Erfahrungen, die bald sich vervielfältigten, ließen einsehen, daß die auf der verschieden großen Verwandtschaft der Körper unter einander beruhenden Zerfetzungen von der Temperatur abhängig sind, daß bei verschiedenen Temperaturen die Zerfetzungsercheinungen bei denselben Körpern geradezu entgegengesetzt sein können. Der französische Chemiker Baumé schlug deshalb um 1773 vor, die Verwandtschaftsreihe auf nassem Wege von der auf trockenem Wege zu unterscheiden, unter ersterer die zu verstehen, welche Körper in wässerigen Auflösungen zeigen, also die für mittlere Temperatur gültigen, unter letzterer die, welche geschmolzene Körper zu erkennen geben. Es wurden hiernach für jeden Stoff zwei Verwandtschaftstafeln nöthig, eine für das Verhalten der anderen Körper zu diesem Stoffe für die Operationen auf nassem Wege, eine andere für die Operationen auf trockenem Wege. Die Zahl der nöthigen Versuche, um Verwandtschaftstafeln zu construiren, wurde hiernach bedeutend vergrößert, und da zugleich stets die Anzahl der bekannten Körper wuchs, für welche die Verwandtschaftsreihen zu kennen von Interesse war, so mußte der Versuch, gegen das Ende des 18. Jahrhunderts vollständige Verwandtschaftstafeln

Erkenntniß des Einflusses der Wärme auf die Wahlverwandtschaft.

— — — — —

aufzustellen, eine der großartigsten Bemühungen sein, der sich nur ein äußerst ausdauernder und geschickter Chemiker unterziehen konnte. Einen solchen Versuch, für die damalige Zeit an Wichtigkeit etwa damit vergleichbar, was in unserer Zeit eine vollständige Revision aller Atomgewichte und Formeln sein möchte, unternahm von 1775 an der berühmte schwedische Chemiker Bergman, und das Verdienst der Ausführung wurde durch nichts besser anerkannt, als dadurch, daß bis zum Anfange dieses Jahrhunderts seine Arbeiten, seine Ansichten über Affinität unbestritten die angenommenen blieben.

Bergman's Verwandtschaftstafeln.

Bergman, auf dessen Ansichten ich noch einmal bei der historischen Betrachtung der Theorien über die Ursache der Verwandtschaft zurückkommen werde, ging von dem Satze aus, daß je zwei Körper, seien sie welche sie wollen, eine Anziehung zu einander haben, welche durch eine Zahl ausgedrückt werden kann, daß aber verschiedene Körper zu einem und demselben andern verschieden große Verwandtschaften haben, was sich dadurch äußert, daß der mehr verwandte Körper den weniger verwandten aus der eingegangenen Verbindung ausscheidet. Die Verwandtschaftsgröße in Zahlen ausgedrückt zu bestimmen, gelang Bergman nicht; er gab, wie Geoffroy, nur die Reihe, in welcher die verschiedenen Körper an Verwandtschaft zu einem dritten abnehmen; die Tafeln sind also für jede Säure z. B. so construirt, daß alle Alkalien, Erden und Metalle darunter in der Reihe geordnet sind, wie sie an Verwandtschaft zu der Säure abnehmen, sodas jedes darin vorkommende Alkali, Erde oder Metall alle folgenden aus ihrer Verbindung mit der Säure abscheidet, selbst aber durch jedes vorhergehende aus seiner Verbindung mit der Säure abgeschieden wird. Für 59 Stoffe (Säuren und Basen) stellte Bergman vollständige Verwandtschaftstafeln auf; für jeden dieser Stoffe in zwei Columnen, wovon die eine die Verwandtschaftsreihe für niedere Temperaturen angab, für Operationen auf nassem Wege, wo die verschiedenen Stoffe in Auflösungen auf einander wirken, — die andere die Verwandtschaftsreihe für höhere Temperaturen zeigte, wo auf trockenem Wege, durch Erhitzen, operirt wird. Von seinen 59 Verwandtschaftstafeln will ich hier vier mittheilen:

Schwefelsäure		Salzsäure	
auf nassem Wege	auf trockenem Wege	auf nassem Wege	auf trockenem Wege
Baryterde	Phlogiston	Baryterde	Phlogiston
Kali und Natron	Baryt	Kali und Natron	Baryterde
Ammoniak	Kali	Kalkerde	Kali
Thonerde	Natron	Bittererde	Natron
Zinforyd	Kalkerde	Ammoniak	Kalkerde
Eisenoryd	Bittererde	Thonerde	Bittererde
Bleioryd	Metalloryde	Zinforyd	Metalloryde
Kupferoryd	Ammoniak	Eisenoryd	Ammoniak
Quecksilberoryd	Thonerde	Bleioryd	Thonerde
Silberoryd		Kupferoryd	
		Wismuthoryd	
		Quecksilberoryd	
		Silberoryd	

Kali		Schwefel	
auf nassem Wege	auf trockenem Wege	auf nassem Wege	auf trockenem Wege
Schwefelsäure	Phosphorsäure	Blei	Kali und Natron
Salpetersäure	Borarsäure	Zinn	Eisen
Salzsäure	Arsenikssäure	Silber	Kupfer
Phosphorsäure	Schwefelsäure	Quecksilber	Zinn
Arsenikssäure	Salpetersäure	Eisen	Blei
Essigsäure	Salzsäure	Kali und Natron	Silber
Borarsäure	Essigsäure	Ammoniak	Nickel
schweflige Säure		Kalkerde	Wismuth
Kohlensäure		Dele	Quecksilber
		Aether	

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, in welcher Art Bergman alle einzelnen Vorgänge der Verwandtschaft unter allgemeine Uebersichten zu bringen suchte. Der äußere Ausdruck, wie er die Affinitätserscheinungen darstellte, blieb allgemein angenommen bis an den Anfang unsers Jahrhunderts; in dem letzten Viertel des vorhergehenden war es ebenso wichtig, bei der Untersuchung eines jeden neu entdeckten Stoffes die Verwandtschaftsreihe für denselben zu bestimmen, wie jetzt das Atomgewicht desselben eine unumgänglich nöthige Angabe für die chemische Cha-

rakteristik ist. So z. B. gab Lavoisier 1782 eine Verwandtschaftstafel der Metalle in Bezug auf den Sauerstoff. Die Wichtigkeit solcher Verwandtschaftstafeln wurde erst in Zweifel gezogen, als Berthollet die ganze Lehre von der Affinität einer Revision unterwarf, und Ansichten aufstellte, welche den Bergman'schen geradezu widersprachen. (Vergl. unten die Berthollet'sche Lehre.)

Erkenntnis  
der doppelten  
Wahlverwandts-  
chaft.

Wir haben in dem Vorstehenden die Entwicklung der Kenntnisse über diejenigen Affinitätserscheinungen verfolgt, welche man als Wirkungen der einfachen Wahlverwandtschaft zu bezeichnen pflegt; wir wollen nun dazu übergehen, wie die Phänomene der doppelten Wahlverwandtschaft nach und nach erkannt wurden. Unter diesem Ausdrucke unterschied die Verwandtschaftserscheinungen zuerst Bergman 1775, welcher die Bezeichnungen *attractio electiva simplex, duplex und multiplex* einführte und erklärte. Doch waren Wirkungen der doppelten Wahlverwandtschaft schon viel früher bekannt und richtig aufgefaßt worden; zuerst auch wieder von Glauber. Wo er in dem öfters angeführten Werke *novi furni philosophici* (1648) von der Wirkung des Schwefelantimons auf Quecksilbersublimat bei erhöhter Temperatur spricht, zeigt er den Vorgang der Bildung von Zinnober und Antimonbutter folgendermaßen: »Wenn der *mercurius sublimatus* mit *antimonio*« (Schwefelantimon) »vermischt die Hitze empfindet, so greifen die *spiritus*, welche bei dem *mercurio sublimato* sein, den *antimonium* lieber an, und lassen also den *mercurium* wieder fallen, und steigt also ein dick *oleum* über; der *sulphur antimonii* aber *conjungirt* sich mit dem *mercurio vivo*, und giebt einen Zinnober, welcher im Hals der Retorte bleibt.«

Wir finden also schon bei Glauber vollkommene Einsicht in den Vorgang, der bei Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft stattfindet. Viele einzelne Fälle, die darauf beruhten, wurden bekannt, aber das Complicirtere des Vorgangs verhinderte, über die Erscheinungen der doppelten Wahlverwandtschaft ebenso allgemeine Uebersichten aufzustellen, als es für die der einfachen in den Verwandtschaftstafeln möglich war. Selbst Bergman stellte für diese Fälle keine umfassenderen Uebersichten auf, sondern begnügte sich in seinem Werke über die Verwandtschaft in 64 einzelnen Beispielen die Wirkungen der doppelten Wahlverwandtschaft anzugeben, und den Vorgang in der Art allgemein zu erläutern, daß hier nicht

nur die einzelnen Verwandtschaftsgrößen der verschiedenen Stoffe zu einander zu berücksichtigen seien, sondern die Summe der eine Zersetzung hervorrufenden Affinitäten, verglichen mit der Summe der Verwandtschaftsgrößen, welche den bereits in Verbindung gewesenen Bestandtheilen unter einander zukommt. Erst Guyton de Morvean unternahm es 1786, auch diese Erscheinungen der damals beliebten tabellarischen Form zu unterwerfen. Sein Endzweck dabei war, den Hergang bei solchen Zersetzungen dadurch anschaulich zu machen, daß er für die sich zersetzenden Verbindungen die Größe der Verwandtschaft aller darin enthaltenen Bestandtheile zu einander durch Zahlen ausdrückte, welche empirisch, durch Tatonniren, so gewählt waren, daß die Summe der Verwandtschaften der Bestandtheile in den nach der Zersetzung sich bildenden Verbindungen größer ist, als die Summe der Verwandtschaft der Bestandtheile in den vor der Zersetzung bestanden habenden. Er gab folgende Tabelle für die Affinitätsgröße zwischen den nachbenannten Säuren und Basen.

Erkenntniß der doppelten Wahlverwandtschaft.

	Schwefelsäure.	Salpetersäure.	Salzsäure.	Essigsäure.	Kohlensäure.
Baryt . . . . .	66	62	36	29	14
Kali . . . . .	62	58	32	26	9
Natron . . . . .	58	50	28	25	8
Kalk . . . . .	54	44	20	19	12
Ammoniak . . . . .	46	38	14	20	4
Bittererde . . . . .	50	40	16	17	6
Thonerde . . . . .	40	36	10	15	2

Der Nutzen dieser Tafel, welche ihrem Verfasser wegen der Menge der zu berücksichtigenden Beobachtungen und des unsichern Lastens in der Wahl der Zahlen viele Mühe gekostet haben mag, blieb immer sehr eingeschränkt. Sie konnte höchstens dazu dienen, eine Vorstellung zu geben, in welcher Art die Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft vor sich gehen, ohne daß die Zahlen selbst als Maaß der Affinitäten zu betrachten waren. So z. B. konnte man mittelst der angegebenen Zahlen deutlich machen, weshalb bei Vermischung von essigsäurem Baryt mit schwefelsäurem Kali eine Zersetzung eintritt, und schwefelsäurer Baryt und essigsäures Kali gebildet wird. Die Summe der Affinitäten, womit die beiden ersteren Salze zusammengehalten werden, ist  $29 + 62 = 91$ ; die Summe der

Erkenntniß der  
doppelten Wahlver-  
wandtschaft.

Affinitäten aber, womit sich die beiden letzteren Salze zu bilden suchen, ist  $66 + 26 = 92$ ; die Affinitäten, welche die Bildung neuer Verbindungen veranlassen, sind also stärker als die, welche die bisher bestandenen Verbindungen zusammenhalten; es muß also Zersetzung eintreten. — Aber daß die angegebenen Zahlen nicht in jeder Beziehung der Erfahrung entsprechen, vielmehr mit ihr im Widerspruch stehen, ergiebt sich bei einiger Prüfung leicht, und man sah bald ein, daß auf diese Art sich keine allgemeine Uebersicht und Erklärung der bei Erscheinungen der doppelten Wahlverwandtschaften wirklichen Affinitätsgrößen aufstellen läßt.

Wir sehen nun, gegen das Ende des achtzehnten Jahrhunderts, die empirische Erkenntniß der Affinitätserscheinungen und die empirische Zusammenstellung derselben unter allgemeineren Formen so weit vorgeschritten, daß wir den Zustand unserer jetzigen Erfahrungen darüber ungedrungen daran anreihen können. Zu dem genannten Zeitpunkt waren also bereits, was Wahlverwandtschaftsphänomene angeht, die verschiedenen Kategorien, unter welche diese zerfallen, erkannt und unterschieden; die von da an gemachten Erfahrungen haben die Zahl der Beispiele vermehrt, ohne zur Aufstellung einer neuen Eintheilung Anlaß gegeben zu haben, wie denn überhaupt die späteren Untersuchungen über Affinität sich hauptsächlich mit den Ursachen der Affinitätserscheinungen beschäftigt haben und mit der Erforschung der Wirkungen dieser Kraft, was die Gewichtsverhältnisse der vermöge ihrer sich zu chemischen Verbindungen vereinigenden Körper angeht.

Erkenntniß  
anderer Arten  
der Verwandt-  
schaft.

Ehe wir zu der Betrachtung übergehen, welche theoretische Ansichten auf die im Vorstehenden angeführten Erfahrungen angewandt wurden, wollen wir noch untersuchen, wann einige andere Verwandtschaftserscheinungen, die als besondere Arten der Affinität unterschieden wurden, zuerst beobachtet und als eigenthümlich erkannt wurden.

Affinitas aggrega-  
torum und mixtio-  
nis.

In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts unterschied man eine affinitas aggregatorum von der affinitas mixtionis oder der eigentlichen chemischen Verwandtschaft; unter der ersteren verstand man die Anziehung zwischen den einzelnen (unter sich homogenen) Theilchen desselben Körpers, und die Benennung war somit eine sehr uneigentliche; was die letztere, die affinitas mixtionis angeht, so wurden bei erweiterter Erfahrung bald Fälle bekannt, welche zur genaueren Bezeichnung einzelner Arten derselben hinleiteten.

Schon 1727 unterschied der kursächsische Bergrath Joh. Friedr.

Henkel von der Verwandtschaft im Allgemeinen, vermöge deren sich zwei verschiedene Körper zu einem eigenthümlichen Ganzen vereinigen, den speciellen Fall, wo ein Körper A mit einem andern B zwar nicht unmittelbar vereinigt werden kann, aber doch mittelst Beihülfe eines dritten Körpers C, der zu A und B Verwandtschaft hat. Diesen Fall unterschied er als durch eine eigene Art der Verwandtschaft, die *affinitas appropriata*, hervorgebracht, und schrieb ein eigenes Buch darüber »de appropriatione« (1727); den Körper C nannte er das *corpus approprians*. Eine solche *affinitas appropriata* fände z. B. Statt, wenn man Harze, die an und für sich in Wasser unlöslich sind, in starkem (aber doch wasserhaltigem) Weingeist löst. Der Weingeist ist hier das *corpus approprians*. — Die meisten Beispiele, welche Henkel angiebt, gehören eigentlich nicht hierher; so führt er das Auflösen der Oele oder des Schwefels in Wasser, welches Kali enthält, an, was mir nach unsern jetzigen Begriffen nicht dahin zu passen scheint.

Die Unterscheidungen, welche Bergman hinsichtlich der verschiedenen Arten von Verwandtschaft machte, habe ich bereits (Seite 302) erwähnt. Er unterschied 1775 die *attractio electiva simplex* von der *attractio electiva duplex*, die einfache und doppelte Wahlverwandtschaft. — Um solche Wahlverwandtschaftsercheinungen zu erklären, bedient man sich noch öfters der Unterscheidung zwischen ruhender und zersetzender Verwandtschaft; diese Eintheilung und Bezeichnung führte Kirwan 1781 ein; er bezeichnete als ruhende Verwandtschaft die Kraft, mit welcher die Bestandtheile einer Verbindung ihrer Trennung widerstehen, als zersetzende oder trennende aber die Kraft, womit ein anderer Körper Einen Bestandtheil dieser Verbindung anzieht und Zersetzung zu bewirken sucht.

Wichtig ist noch die Art von Verwandtschaft, auf welche Macquer 1778 zuerst aufmerksam machte, nämlich die *affinité reciproque*, *affinitas reciproca*, die wechselseitige Wahlverwandtschaft, die sich dann zeigt, wenn zwei Stoffe A und B zu einem dritten C beinahe gleich große Affinität haben, so daß unter nur wenig verschiedenen Umständen, z. B. je nach der Temperatur, bald A von C durch B, bald B von C durch A abgeschieden wird. Fälle, welche man hierher rechnen kann, waren schon länger bekannt, wie aus der Seite 299 angeführten Beobachtung Stahl's über die Verwandtschaft des Silbers und des Quecksilbers zur Salzsäure hervorgeht, aber Macquer hat zuerst auf das Eigenthümliche dieser Verwandtschafts-

erscheinungen aufmerksam gemacht, und die von ihm gegebene Bezeichnung ist immer noch im Gebrauch.

Affinitas producta.

Eine Verwandtschaftsart, deren jetzt seltner, aber doch noch manchmal, als einer eigenthümlichen erwähnt wird, ist die *affinitas producta*, welche im Jahre 1794 von Gren zuerst hervorgehoben wurde. Er nahm sie für den Fall an, wo eine Materie A zu einem zusammengesetzten Körper B C Verwandtschaft hat, ohne daß A mit B oder mit C vereinbar wäre.

Prädisponirende  
Wahlverwandtschaft.

Noch mehrere andere eigenthümliche Verwandtschaftsarten wurden zu verschiedenen Zeiten von verschiedenen Gelehrten aufgestellt, ohne daß es indeß der Mühe werth wäre, sie sämmtlich hier aufzuzählen. Nur Eine davon, welche noch immer als eigenthümlich anerkannt wird, habe ich noch anzuführen, die prädisponirende Wahlverwandtschaft nämlich. Fourcroy und Bauquelin unterschieden zuerst eine *affinité disposante*, die nach ihrer Definition dann statthat, wenn ein Körper chemische Action ausübt durch Affinität zu einer Verbindung, die nicht schon gebildet, sondern nur ihren entfernteren Bestandtheilen nach in dem Gemische vorhanden ist. Obgleich zu verschiedenen Zeiten eingewandt wurde, daß ein Körper unmöglich Verwandtschaftskraft auf einen andern noch nicht vorhandenen, erst noch durch diese Verwandtschaftskraft zu bildenden, ausüben könne, so wird doch im Allgemeinen das Statthaben einer prädisponirenden Verwandtschaft von den Chemikern noch angenommen.

Soweit hatte sich bis zu dem Ende des achtzehnten Jahrhunderts die empirische Kenntniß und Auffassung der Verwandtschaftsercheinungen herangebildet. Bis zu dieser Zeit bildet die empirische Bearbeitung die Haupttrichtung in der Erforschung dieser Erscheinungen. Von diesem Zeitpunkt an aber greift die theoretische Betrachtungsweise in die Untersuchungen über die Affinität so tief ein, daß, um den weiteren Gang dieser zu verfolgen, wir den aufgestellten theoretischen Ansichten hauptsächlich Aufmerksamkeit widmen müssen. Wie die theoretische Betrachtung sich allmählig entwickelt, wie sie von dem angegebenen Zeitpunkt an in den Untersuchungen über Affinität vorherrscht, mag nun gezeigt werden.