

Theorien über die chemische Verbindung.

Die Lehren über die chemische Affinität, wie sie in vorhergehendem Abschnitt dargelegt worden, sind die der sog. dynamischen Theorie oder Corpusculartheorie, welche von den Grundsätzen ausgeht, dass die Materie, welche sich unseren Sinnen als zusammenhängend darstellt, es auch wirklich ist und den Raum stetig erfüllt, dass dieselbe an und für sich zur Verdichtung wie zur Ausdehnung fähig ist und dass bei der chemischen Durchdringung verschiedener Arten der Materie sich dieselben durch einander bis ins Unendliche vertheilen und in dem kleinsten Punkte der gebildeten Verbindung die Bestandtheile zugleich vorkommen.

Im Anfang unseres Jahrhunderts wurde zuerst durch Dalton eine andere Erklärungsweise für die Erscheinungen der chemischen Affinität in der Aufstellung von Atomen gesucht und diese Anschauungsweise besonders durch Berzelius ausgebildet und auf ihr die sog. atomistische Theorie begründet, deren Grundzüge folgende sind.

Die Materie erfüllt den Raum nicht stetig, sondern besteht aus sehr kleinen, nicht weiter theilbaren Theilchen, aus sog. Atomen (auch Partikel oder Molecule benannt), welche hohle Räume oder Poren zwischen sich lassen und von einer Wärmeermosphäre umgeben sind. Zusammenhängend erscheinende Körper sind also nicht gleichförmig von der Materie erfüllt, sondern ein Aggregat von Atomen und leeren Räumen.

Bei der chemischen Verbindung durchdringen sich nicht die verschiedenen Stoffe, sondern die Atome derselben durchbrechen die Wärmeerfülle, legen sich an einander und es bilden sich zusammengesetzte Atome, welche als Ganzes wiederum ein Aggregat von Atomen mit der gemeinschaftlichen Wärmeerfülle bilden und desshalb zur neuen chemischen Verbindung befähigt sind.

Die einfachen wie die zusammengesetzten Atome haben eine gewisse Ausdehnung, eine bestimmte Form und ein bestimmtes Gewicht. Die Ausdehnung der Atome ist nicht nach einer vergleichbaren Grösse anzugeben, doch ist sie für alle Elemente gleich oder steht in einem einfachen Verhältniss. Die Form der Atome bestimmt die Krystallform der Körper. Die absoluten Gewichte der Atome sind zwar unbekannt, doch müssen sie bei gleichem Volumen der letzteren in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die Mischungsgewichte, und sie heissen desshalb Atomengewichte. Hieraus wird der Grund abgeleitet, wesshalb sich die Stoffe nur in bestimmten Verhältnissen chemisch mit einander verbinden können, und die Folgerung begründet, dass in einer gleich grossen Gewichtsmenge zweier Körper nicht eine

gleich grosse Anzahl Atome enthalten ist und, umgekehrt, dass eine gleich grosse Zahl von Atomen nicht dasselbe absolute Gewicht hat. Da ferner bei der Trennung einer Verbindung durch irgend einen Stoff nur ganze Atome, nicht aber Theile desselben geschieden werden, so wird dadurch erklärlich, wesshalb stets bestimmte Mengen dieses Stoffes erforderlich sind, um den ausgeschiedenen Körper in der Verbindung zu vertreten. Da ferner um ein Atom eines Stoffes sich mehr als ein Atom eines anderen lagern kann, so wird dadurch die Erscheinung von der Verbindung eines Stoffes mit einem anderen in mehr als einem Verhältniss erklärt. Das Aequivalent einer Verbindung ist desshalb gleich der Summe der Aequivalente der Bestandtheile, weil das Gewicht einer Gruppe von Atomen der Summe der Gewichte der einzelnen Atome gleich sein muss, und desshalb nennt man die Zahlen, um welche sich der eine Factor einer Verbindung vermehrt, Atome (wie z. B. ein Atom Schwefel, der sich mit seinem halben, dem gleichen und dem anderthalbfachen Gewicht Sauerstoff verbindet, mit 1, 2 und 3 Atomen Sauerstoff umlagern kann, so sagt man, die erste Verbindung besteht aus gleichen Atomen Schwefel und Sauerstoff, die zweite aus 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff, die dritte aus 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff). Zusammengesetzte Körper verbinden sich desshalb in bestimmten Verhältnissen, weil sich nur Atomengruppen an einander lagern können, ganz wie es bei den elementaren Atomen der Fall ist. Da sich einige Elemente und zusammengesetzte Körper auch in Brüchen ihrer Aequivalente verbinden können, wie z. B. 1 Aequivalent Eisen mit $1\frac{1}{2}$ Aequivalenten Sauerstoff zu Eisenoxyd ($\text{FeO}_{1\frac{1}{2}}$) und 1 Aequivalent Eisenoxyd mit $1\frac{1}{2}$ Aequivalenten Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxyd ($\text{FeO}_{1\frac{1}{2}} + 1\frac{1}{2} \text{SO}_3$), aber nach der atomistischen Theorie im Bruchtheil eines Atomes undenkbar ist, so nimmt man an, dass in derartigen Verbindungen sich von jedem einfachen oder zusammengesetzten Bestandtheile mehrere Atome zusammengelegt haben, und drückt desshalb das Eisenoxyd durch Fe_2O_3 und sein schwefelsaures Salz durch $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$ aus (ist auch in die gewöhnliche Bezeichnungsweise eingeführt worden). Bei einer Verbindung zweier zusammengesetzter Körper, die ein gleichnamiges Element enthalten, steht die Anzahl der Aequivalente desselben in dem einen Körper in einem einfachen, durch ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältniss zu der Zahl der Aequivalente desselben Elementes in dem anderen Körper, was durch die atomistische Theorie am einfachsten erklärt wird.

In gleich grossen Raumtheilen aller einfachen Gasarten ist eine gleich grosse Anzahl von Atomen enthalten und das spezifische Gewicht von jenen ist ihren Atomengewichten proportional.

Hieraus ist der Schluss gezogen worden, dass sich das wahre Gewicht der Atome aus dem specifischen Gewicht der Gase ergebe und dass hiernach Volumen und Atom identisch seien. Dieser Ansicht, der sog. Volumentheorie zu Folge, sind die Atomengewichte des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors, Broms, Iods und Fluors nur halb so gross, als jene, die man aus den den Sauerstoff ersetzenden Gewichtsmengen, in der oben S. 44 u. 45 angeführten Aequivalentenreihe, berechnet hat.

Die aus dem Gesetze der multiplen Proportionen, so wie aus den mechanischen Erscheinungen bei den Verbindungen entsprungene atomistische Theorie genügte aber nicht, die dabei auftretenden chemischen Erscheinungen, das Auftreten von Wärme und Licht, die dauernde und vollkommene Veränderung in den Eigenschaften der chemisch verbundenen Körper, zu erklären. Diese Erscheinungen konnten nicht als Folge einer Nebeneinanderlegung der Atome betrachtet werden, so dass selbst Berzelius, der eigentliche Begründer der atomistischen Theorie, auf eigene und fremde Versuche basirend, in welchen die Analogie zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen dargethan worden, nach Davy's Vorgang eine elektrochemische Theorie aufstellte und auch andere Naturforscher diesen Weg zur Erklärung jener nach der atomistischen Theorie unlösbaren Probleme folgten.

Die elektrochemische Theorie von Berzelius ist als die vollständigste und übereinstimmendste zu betrachten. Ihr zu Folge werden zwei Klassen chemischer Verbindungen, die loseren und die innigeren, unterschieden. Die ersteren, welche unter Temperaturerniedrigung, wie z. B. beim Lösen der Salze in Wasser, erfolgen, sind von einer specifischen Verwandtschaft abzuleiten, da nicht alle feste Körper löslich sind; es vertheilen sich die Atome der festen Körper, bis jedes Atom derselben von einer gleichen Zahl Wasseratome umgeben ist. Die innigeren Verbindungen sind die eigentlich chemischen oder die elektrochemischen Verbindungen; sie entstehen nicht durch die Affinität der wägbaren Stoffe gegen einander, sondern in Folge der ihren Atomen anhängenden Elektricitäten, die bei jedem Stoff in geringerem oder in höherem Grad entgegengesetzt sind, so dass manche Stoffe in ihren Atomen an dem einen Pol sehr stark negativ, an dem anderen aber sehr schwach positiv oder, umgekehrt, an dem einen Pol sehr stark positiv, an dem anderen sehr schwach negativ elektrisch sind. Die einfachen Stoffe bilden dann, wenn mit demjenigen, welcher in seinen Atomen die meiste negative Elektricität besitzt, begonnen und mit dem, der in seinen Atomen die meiste positive Elektricität besitzt, geschlossen wird, nachstehende Reihe, welche die elektrochemische Reihe der Elemente genannt wird.

| | | |
|-------------|-------------|-----------|
| Sauerstoff | Titan | Zink |
| Schwefel | Kiesel | Mangan |
| Stickstoff | Wasserstoff | Didym |
| Fluor | Gold | Cerium |
| Chlor | Osmium | Lanthan |
| Brom | Iridium | Thorium |
| Iod | Platin | Zirkonium |
| Selen | Rhodium | Aluminium |
| Phosphor | Palladium | Yttrium |
| Arsen | Quecksilber | Terbium |
| Chrom | Silber | Erbium |
| Vanadium | Kupfer | Beryllium |
| Molybdän | Uran | Magnesium |
| Wolfram | Wismuth | Calcium |
| Bor | Zinn | Strontium |
| Kohlenstoff | Blei | Baryum |
| Antimon | Kadmium | Lithium |
| Tellur | Kobalt | Natrium |
| Tantal | Nickel | Kalium |
| Niobium | Eisen | |

Je entfernter in dieser Reihe zwei Stoffe von einander stehen, um so grösser ist ihr elektrischer Gegensatz und um so stärker ihre chemische Verwandtschaft, je näher sie aber stehen, um so geringer ist die elektrische Spannung und um so schwächer die chemische Anziehungskraft zu einander. Bis zum Wasserstoff herab bildet diese Reihe die vorwaltend elektronegativen Elemente mit immer schwächerer negativer Elektricität und vom Gold zum Kalium herab die vorwaltend elektropositiven Elemente mit immer stärker auftretender positiver Elektricität.

Bei der Verbindung eines elektronegativen Elementes mit einem elektropositiven vereinigt sich die in jenem vorherrschende negative Elektricität mit der in diesem vorwaltenden elektropositiven Elektricität. Es zeigt jedoch das eine wie das andere Element bereits vor der Verbindung etwas freie negative und etwas freie positive Elektricität, deren Spannung in dem Maasse zunimmt, als sich die Elemente der Temperatur nähern, bei welcher ihre Verbindung stattfindet; aber erst im Moment der Verbindung wenden sich die negativen Atompole des elektronegativen Elementes zu den positiven Polen des elektropositiven Elementes (was jedoch nur geschehen kann, wenn die auf einander wirkenden Stoffe im beweglichen, d. h. im luftförmigen oder tropfbarflüssigen [geschmolzenen oder gelösten] Zustand sind), wo sich dann die beiden Zustände der Elektricität unter bis zur Feuererscheinung gesteigerten Wärmeentwicklung ausgleichen und verschwinden.

Hiernach ist jeder chemischer Process Ausgleichung der verschiedenen Elektricitäten und jede chemische Verbindung ein elektrisches Phänomen, das auf der elektrischen Polarität der Atome beruht.

Da die oben angeführte elektrische Reihenfolge der Elemente nicht durchgehends mit der Erfahrung übereinstimmt, so nahm Berzelius an, dass in manchen Elementen die Intensität der einen Polarität bedeutender sei, als in einem anderen negativeren oder positiveren Element. So hat der höchst elektronegative Sauerstoff ein weit geringeres Bestreben, sich mit dem Gold zu verbinden, als mit dem ihm unmittelbar in der elektrischen Reihe folgenden Schwefel; obwohl nun im Goldatom die positive Elektricität eines Poles mehr beträgt, als die negative im anderen, so beträgt doch die absolute Menge der in dem einen Pole des Goldatoms vorhandenen positiven Elektricität weniger, als in dem einen Pole des Schwefelatoms, nur dass dieses im anderen Pole eine grössere Menge negative Elektricität besitzt, als das Goldatom, und dass die in dem Schwefelatom angehäuften positive Elektricität eine grössere Menge negative Elektricität ausgleichen kann, als die positive des Goldes.

Der Grad der elektrischen Polarität, d. h. die absolute Menge der in beiden Atompolen enthaltenen Elektricitäten ist nach der Temperatur verschieden und gewöhnlich bei höherer Temperatur mächtiger, bei einigen Elementen aber bei niedriger Temperatur höher; so zeigt Kohle erst bei hoher Temperatur eine sehr starke Polarität gegen Sauerstoff, Gold aber nur bei niedriger Temperatur, und in höherer Temperatur verschwindet sie gänzlich.

Die sog. elektronegativen Elemente bilden mit Sauerstoff in der Regel elektronegative, die elektropositiven Elemente hingegen meist elektropositive Verbindungen, d. h. die ersteren geben Säuren, die letzteren aber Basen. Es ist fast durchgehends anzunehmen, dass die Verbindungen eine elektrische Polarität beibehalten und sich in eine ähnliche elektrische Reihe bringen lassen, wie die Elemente; diese elektrische Polarität tritt aber immer mehr und mehr zurück, je höheren Ordnungen die Verbindungen angehören, d. h. je mehr sie zusammengesetzt sind.

Die Zersetzung der durch elektrochemische Ausgleichung gebildeten Verbindungen kann nur dann eintreten, wenn den Bestandtheilen ihre frühere elektrische Polarität wieder ertheilt wird.

Die Kraft, welche die vereinigten Stoffe nach Verrichtung ihres entgegengesetzten elektrischen Zustandes zusammenhält, rührt nicht von einer besonderen inneren Kraft (von der Affinität) her, denn sonst würde die Fortdauer der Verbindung nicht dem Einfluss der Elektricität unterworfen sein, durch welche sie vielmehr

aufgehoben wird und ihre Bestandtheile wieder mit den früheren chemischen und elektrischen Eigenschaften begabt auftreten.

Ein Element, das sich mit anderen bald als positiverer, bald als negativerer Körper verbinden kann, wird aus den Verbindungen mit ersteren nur durch elektropositivere, aus denen mit letzteren nur durch elektronegativere Elemente abgeschieden.

Eine in verschiedenen Punkten wesentlich von den dargelegten Ansichten abweichende elektrochemische Theorie ist auch von Leopold Gmelin aufgestellt worden. Die Grundzüge derselben sind folgende: Die wägbaren Stoffe haben Affinität zu einander. Die beiden Elektricitäten sind Materien, welche ebenfalls Affinität zu einander besitzen und aus ihrer Vereinigung entsteht nach dem Verhältniss, in welchem sie sich neutralisiren, Wärme oder Feuer. Sowohl die einzelnen Elektricitäten, wie die Wärme, haben bedeutende Affinität zu den wägbaren Stoffen und werden mit um so grösserer Kraft und in um so grösserer Menge von denselben gebunden, je einfacher diese wägbaren Stoffe sind. Je nach ihrer Natur sollten die wägbaren Stoffe neben einer bestimmten Menge von Wärme einen grösseren oder geringeren Ueberschuss von negativer oder positiver Elektricität mit sich vereinigen; so enthält vielleicht der Sauerstoff die meiste positive, das Kalium die meiste negative Elektricität, und die zwischen diesen beiden Extremen liegenden Elemente halten eine grössere Menge von Wärme nebst einem kleinen Ueberschuss der einen oder anderen Elektricität nach einem je nach ihrer Natur mannichfach abweichenden Verhältniss und bilden so eine elektrische Reihe, welche vielleicht mit der Affinitätsordnung des Sauerstoffs übereinstimmt. Die Verbindung von zwei wägbaren Stoffen wird durch zwei Kräfte bewirkt, nemlich durch die Affinität der wägbaren Stoffe zu einander, und durch die Affinität der Elektricität, welche in dem einen Stoffe in grosser Menge enthalten ist, zu der entgegengesetzten, welche in dem anderen Stoffe vorwaltet. Durch diese beiden Kräfte wird die Affinität des elektronegativen Stoffes zu der mit ihm verbundenen positiven, und die des elektropositiven Stoffes zu der mit ihm verbundenen negativen Elektricität überwunden. Das Resultat ist Wärme und die wägbare Verbindung; diese selbst aber behält den Ueberschuss der positiven oder negativen Elektricität, wodurch sie einen bald mehr elektronegativen, bald mehr elektropositiven Charakter erhält, und einen Theil der Wärme mit sich verbunden, während ein anderer Theil in Freiheit gesetzt wird und die Ursache ist von der die meisten chemischen Verbindungen begleitenden Entwicklung von Wärme oder Feuer. Verbinden sich zwei Stoffe, welche beide dieselbe Elektricität im Ueberschuss enthalten, z. B. Sauerstoff und

Schwefel, in welchen überschüssige positive Elektrizität in verschiedener Menge gebunden ist, so lässt sich am einfachsten annehmen, die Verbindung erfolge bloss vermöge der Affinität der beiden Stoffe, die neue Verbindung behalte die Summe dieses Ueberschusses an positiver Elektrizität gebunden, und die Wärmeentwicklung rühre bloss daher, dass die Verbindung nicht so viel Wärme zu binden vermag, wie vorher ihre Bestandtheile. Wird eine wägbare Verbindung durch höhere Temperatur zersetzt, z. B. das Silberoxyd durch Glühhitze in Silber und Sauerstoffgas, so ist anzunehmen, dass die Affinität des Silbers zur negativen Elektrizität *plus* der des Sauerstoffs zur positiven *plus* der der Wärme zum Sauerstoff grösser ist, als die Affinität des Silbers zum Sauerstoff *plus* der der beiden Elektrizitäten zu einander. Es zerfällt daher ein Theil der Wärme in ihre Bestandtheile und tritt als negative Elektrizität an das Silber, als positive an den Sauerstoff. Mit den Zersetzungen wägbarer Verbindungen durch wägbare Stoffe möchte es sich folgendermaassen verhalten: Treibt in der Glühhitze das Chlor den Sauerstoff aus dem Kali, Chlorkalium bildend, so tritt hierbei diejenige positive Elektrizität, die das Chlor bei der Verbindung mit reinem Kalium an dessen negative Elektrizität gegeben haben würde, an den Sauerstoff ab, der die seinige bei der Verbindung mit Kalium verloren hatte. Wenn Kalium mit Wasser Kali und Wasserstoffgas giebt, so geht hierbei die negative Elektrizität des Kaliums zu dem sich entwickelnden Wasserstoffgas über, das die seinige bei der Wasserbildung an die positive des Sauerstoffs abgegeben hatte. Dasselbe findet beim Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure statt; die negative Elektrizität des Zinks tritt nemlich an das sich entwickelnde Wasserstoffgas.

Alle drei Ansichten über die chemischen Verbindungen haben Vieles für sich, doch auch Manches gegen sich, und es ist schwer, hier den richtigen Weg zu treffen, da sich sehr gewichtige Autoritäten an die Corpuseculartheorie, andere dagegen an die Atomen- und Volumentheorie und noch andere an die elektrochemische Theorie zur Erklärung der chemischen Verbindungsweise halten.

Die wichtigeren Verhältnisse der ätherischen Materie.

Diejenige Materie, welche im Raum thätig ist, ohne denselben zu erfüllen, wird die ätherische Materie genannt; diese selbst ist unwägbar, d. h. sie äussert keine Anziehungskraft nach dem Mittelpunkt der Erde, vielmehr die umgekehrte Erscheinung, von der Erde ab nach dem Himmelsraum zu entweichen, lässt sich