

Ueber die Entwicklung des neueren Begriffes von chemischer Verwandtschaft

Autor(en): **Urech, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **71 (1888)**

PDF erstellt am: **25.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90062>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

IV.

Ueber die Entwicklung des neueren Begriffes von chemischer Verwandtschaft.

Von Dr. *F. Urech*, Professor.

Seinen Vortrag leitet Dr. Urech mit der Bemerkung ein, dass die chemische Wissenschaft betreffend der Grundgebilde, von denen sie ausgeht, nämlich dem einzelnen Atom und Molekül, der sinnlichen Anschaulichkeit entbehre. Hierauf discutirt er kurz den allgemeinen Begriff von Verwandtschaft, das Wort ist auch noch jetzt bei der mechanischen Umgestaltung der Lehren über den chemischen Umsatz im Sinne von Vereinigungsvermögen verwendbar. Bei der nun folgenden kurzen entwicklungsgeschichtlichen Darlegung der chemischen Verwandtschafts- oder Affinitätslehre und ihrer Messung geht der Verfasser bis auf C. L. Berthollet's zu Ende des vorigen Jahrhunderts erschienene »*Statique chimique*«, einem epochemachenden Buche zurück, da die darin aufgestellte Affinitätstheorie in neuerer Zeit wieder herangezogen worden ist. Sie lautet: »Die unmittelbare Wirkung der von einem Stoffe bethätigten Verwandtschaft ist immer ein Verbindungsvorgang; jeder Stoff, welcher in Verbindung zu treten strebt, wirkt nach Massgabe seiner Verwandtschaft und seiner Menge.«

Der Vortragende gibt die Gründe an, wesshalb diese Theorie nicht sogleich bleibende Anerkennung fand und wesshalb die electrochemische Verwandtschaftstheorie von

Berzelius, obschon sie nur seiner Systematik der chemischen Körper dienlich war, lange Zeit vorherrschte, und wie dann die chemische Forschung eine Zeit lang nur an der Combination der Atome unter dem Einflusse der chemischen Verwandtschaft und nicht an Theorien über letztere Interesse hatte; die wieder lebhaft erwachende Theilnahme an letzterem scheint Hrn. Urech im Zusammenhang mit der Neubelebung der monistischen Weltanschauung Mitte dieses Jahrhunderts zu stehen, wobei auch die neue Wärmelehre eine grosse Rolle spielte. Es kam eine thermische Affinitätstheorie auf (M. Berthelot). Beim Versuche, diese Theorie durchzuführen, stiess man aber bald auf Widersprüche mit den Thatsachen, es zeigte sich in vielen Fällen keine Uebereinstimmung zwischen den gemäss dieser Theorie und dem mittelst des von jeher anerkannten Kriteriums, nämlich der partiellen Verdrängung, gemessenen Affinitätsstärke, auch Correctionsversuche an der Theorie misslangen. Diese thermische Affinitätstheorie musste deshalb als Irrthum erklärt werden. Man suchte andere leitende Grundsätze zur Bestimmung der Affinitätsstärke. Dies waren Analogieschlüsse aus der allgemeinen Mechanik auf eine chemische Mechanik, und man gewann die Grundsätze meist innerhalb des thermochemischen und thermodynamischen Forschungsgebietes. Es giengen diese theoretischen Versuche von den Dissociationsbestimmungen St. Claire Deville's aus, der Dissociationszustand wurde als chemisches Gleichgewicht definirt, es wurde also ein statischer Begriff nur von etwas anderer Ordnung als der der allgemeinen Mechanik eingeführt und infolge der Analogie zwischen beiden Lehren war auch eine solche in den Methoden zur Lösung der Probleme wahrscheinlich. M. Berthelot nahm an, dass dem Potential in der eigentlichen Statik die Energie in der

chemischen Statik entspreche, weil es nun aber chemische Reactionen gibt, die auch freiwillig aber unter Wärmeabsorption stattfinden, so konnte diese Voraussetzung Berthelot's nicht allgemein zutreffend sein. Horstmann nahm das Problem auf und suchte es zu lösen, indem er an Stelle der Energie die Entropie setzte und Lord Ragleih stellte den Satz auf: »Eine chemische Reaction ist nur möglich, wenn sie einer Vermehrung der *Entropie* entspricht.«

Sätzen von Clausius über die Entropie gemäss schien aber dieses Princip nur beschränkte Anwendung haben zu können. Es wurde daher nach einer Kräftefunktion gesucht, welche allen Fällen genügen könnte, und man fand solche in den sog. charakteristischen Funktionen von Herrn Massieu; dieselben betreffen zwar mechanische und physikalische Eigenschaften, doch zeigte bald Gibbs, wie sie auf die chemische Mechanik anwendbar sind, und übereinstimmend mit dieser Funktion ist die sog. »*freie Energie*«, eine Funktion, die Helmholtz unabhängig von jenen Forschern abgeleitet hat; sein Satz lautet: »In einem System, dessen Temperatur gleichmässig und konstant gehalten wird, können die Reactionen, die von selbst beginnen und sich ohne Hülfe einer äussern Arbeit fortsetzen, nur nach derjenigen Richtung entstehen, wo die *freie Energie* abnimmt.«

Auf diesem Wege gelangte man also zur Aufstellung thermodynamischer Gleichungen für den chemischen Gleichgewichtszustand sowohl mittelst des Ausdruckes für die Entropie als auch für die Energie.

Der Vortragende erläutert nun, wie diese thermodynamischen Gleichungen, welche die Gleichgewichtskonstante reciproker Reactionen enthält, eine statische Bestimmungsmethode zur Messung der Affinitätsstärke biete, als Specialfall der dynamischen Messungsmethode

einer Kraft durch die Geschwindigkeit, welche eine bestimmte Masse in bestimmter Zeit unter dem Einflusse einer Kraft erhält. Auch letztere Bestimmungsmethode wurde angewendet, was viele neue Reaktionsgeschwindigkeitsbestimmungen erforderte.

Nach einer Bemerkung, die Dr. Urech hierauf über die nicht völlige Uebereinstimmung der Begriffe Kraft, Geschwindigkeit u. a. m. in der allgemeinen Mechanik und der chemischen Mechanik machte, hebt er die Analogie zwischen chemischen und elektrischen Vorgängen hervor; sie besteht darin, dass in beiden Gebieten die Geschwindigkeit der Vorgänge nur so lange einen von Null verschiedenen Werth hat, als die Kraft wirksam ist, und dass während der Dauer derselben die Entropie stetig wächst, um im Gleichgewichtszustande den Maximalwerth zu erreichen.

Hierauf geht der Vortragende auf die analytisch-chemischen Methoden über, welche mit den auf thermochemischen Wegen erlangten mechanischen Gesetzen des chemischen Umsatzes oder der Wirkung der chemischen Verwandtschaft in guter Uebereinstimmung stehen. Der eine jener Wege ist derjenige, welcher schon den Chemiker C. L. Berthollet zu seinen bereits weiter oben angeführten theoretischen Sätzen geführt hat. Wieder belebt wurde die Berthollet'sche Verwandtschaftstheorie durch H. Rose und Bunsen, und erhielt eine Rectification und erweiterte Gestaltung durch Guldberg und Waage. Die mathematische Formulirung derselben mit Einführung der Gleichgewichtskonstante konnte der Vortragende der vorgerückten Vortragszeit wegen nur flüchtig erwähnen, ebenso auch die Formeln, welche zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reactionen dienen. Es lassen sich die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten zur Berechnung der Reihenfolge der

Affinitätsgrösse z. B. von Säuren und Basen verwérthen, die hiezu leitende Theorie ist die kinetische Molekulartheorie; mit einer hierauf bezüglichen kurzen Darlegung derselben und Angabe der Verwendungsweise schloss Dr. Urech seinen Vortrag, in welchem er besprochen hatte, auf welchen empirischen Wegen man die Stärke der chemischen Vereinigung oder die sog. Verwandtschafts- (Affinitäts)-Grösse statisch und dynamisch misst und welches und wie beschaffen die dabei zu verwendenden und leitenden Theorien sind, man misst:

- a. *statisch* durch Bestimmung des chemischen Gleichgewichtszustandes mit Zugrundelegung
 1. der chemischen Massentheorie,
 2. der Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie.
 - b. *dynamisch* auf Grundlage der kinetischen Molekulartheorie mittelst
 3. der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit und
 4. des electrolytischen Leitungsvermögens.
-