

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0180

LOG Titel: 7. Berzelius' Atomgewichtsbestimmungen und elektrochemische Theorie der chemischen Verbindungen

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

einfachste Hypothese ist dann die, dass die physikalisch nicht mehr teilbaren Moleküle des Sauerstoffes und Stickstoffes aus je zwei auch chemisch nicht mehr teilbaren Atomen bestehen, und das Gleiche muss *ceteris paribus* für die Elemente Chlor und Wasserstoff gelten, wie aus den Volumverhältnissen bei der Bildung der Salzsäure hervorgeht.

Die *Avogadro'sche* Hypothese lässt sich auch in der Form aussprechen: Der von dem Grammmolekül¹⁷⁾ eines Gases eingenommene Raum ist praktisch für alle Gase unter gleichen äusseren Bedingungen der gleiche und zwar beträgt er bei 0° und 760 mm Druck 22,42 Liter.

Damit war einerseits die Möglichkeit gegeben, die relativen Atomgewichte frei von Willkür zu bestimmen, da jetzt die Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen Atome einwandfrei zu messen war, andererseits, die Molekulargewichte von gasförmigen Substanzen direkt aus den spezifischen Gewichten, den Gasdichten, zu ermitteln. Da nämlich im gleichen Volum die gleiche Anzahl von Molekülen (im heutigen Sinne des Wortes gebraucht) vorhanden war, mussten sich die Gewichte gleicher Volumina verhalten wie die Gewichte der einzelnen Teilchen, d. h. wie die Molekulargewichte. Diese sind also den Gasbez. Dampfdichten direkt proportional. Die Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz war damit bei gegebener Einheit zurückgeführt auf die Ermittlung des Volumens eines bekannten Gewichtes oder des Gewichtes eines bekannten Volumens der betreffenden Substanz.

Trotz ihrer einleuchtenden Vorzüge blieb die *Avogadro'sche* Hypothese zunächst unbekannt. Erst durch die bewunderswerten Untersuchungen von *Berzelius* gelangten einwandsfreiere Werte der Atomgewichte zur Anwendung.

7. Berzelius' Atomgewichtsbestimmungen und elektrochemische Theorie der chemischen Verbindungen. Auch *Berzelius*¹⁸⁾ erhob gegen die von *Dalton* aufgestellten Regeln über die Anzahl der in einer Verbindung vereinigten Atome den Einwand der Willkürlichkeit. Indem er bei einfachen Gasen die Volumverhältnisse als Mass für die relative Anzahl der in Reaktion tretenden Atome ansah, konnte er die Resultate *Gay-Lussac's* für Atomgewichtsbestimmungen ver-

17) Unter Grammmolekül versteht man die dem Molekulargewicht gleiche Anzahl von Grammen bez. die Gewichtsmenge, die im Gaszustande unter gleichen äusseren Bedingungen dasselbe Volumen einnimmt, wie 32 g Sauerstoff.

18) *J. J. Berzelius*, Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität, übersetzt von *K. A. Blöde*, Dresden 1820.

werten. So schliesst er aus der Thatsache, dass zwei Volume Wasserstoff sich mit einem Volum Sauerstoff zu Wasser verbinden, dass ein „Atom“ Wasser aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff besteht. Als Basis der Atomgewichtszahlen nimmt er nicht wie *Dalton* den Wasserstoff = 1, sondern den Sauerstoff = 100. „Die Atomgewichte mit dem des Wasserstoffes zu vergleichen, bietet nicht nur keine Vorteile, sondern geradezu viele Ungelegenheiten, weil der Wasserstoff sehr leicht ist und selten in anorganische Verbindungen eingeht. Dagegen vereinigt der Sauerstoff alle Vorteile. Er ist sozusagen der Mittelpunkt, um den sich die ganze Chemie dreht“¹⁹⁾. Diese Stelle verdient besondere Beachtung, da auch heutzutage wieder der Streit um die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffeinheit als Basis der Atomgewichte von neuem entbrannt ist.

Ausser den volumetrischen Messungen *Gay-Lussac's*, deren Anwendbarkeit nach *Berzelius* nur auf elementare Gase beschränkt war, nicht aber auf Verbindungen sich übertragen liess, kamen zur Entscheidung über die Grösse von Atomgewichten zwei weitere Kriterien zu Hilfe: die beiden fast gleichzeitig aufgefundenen Gesetze der Konstanz der Atomwärme von *Dulong* und *Petit*²⁰⁾ sowie der Erscheinung der Isomorphie von *Mitscherlich*²¹⁾ (1819).

Nach dem Gesetze von *Dulong* und *Petit* sind die Atomwärmern, das heisst die Produkte von Atomgewicht und spezifischer Wärme der Elemente in festem Zustande gleich, etwa = 6,4. Man brauchte nur die spezifische Wärme eines Grundstoffes zu ermitteln und fand durch Division in die Zahl 6,4 das betreffende Atomgewicht. Damit war eine Methode gewonnen, die zum mindesten erlaubte, zwischen verschiedenen möglichen Werten, die in einfachen rationalen Verhältnissen zu einander stehen mussten, eine Entscheidung zu treffen, wenn auch namentlich bei einigen Nichtmetallen der Satz nicht allgemein zutrifft²²⁾.

Auch der von *Mitscherlich* entdeckte Satz vom Isomorphismus war vornehmlich auf Metalle anwendbar. Danach krystallisieren nur solche Substanzen miteinander, bilden also Mischkrystalle derart, dass ein Krystall ohne Änderung der Form in der Lösung der anderen Substanz weiterwächst, welche gleiche chemische Konstitution haben. Er beweist diesen Satz zunächst an einigen Salzen der Phosphor-

19) *Berzelius*, l. c. p. 123.

20) *Ann. chim. phys.* (2) 10 (1819), p. 395.

21) *Ebenda* 14 (1819), p. 172; 19 (1821), p. 350.

22) Vgl. hierzu die Kurve in Nr. 11, wo die Gültigkeitsgrenze des Gesetzes von *Dulong* und *Petit* eingetragen ist, sowie *Rudorf*, Das periodische System l. c.

und Arsensäure von gleichem Wassergehalt, ferner an den neutralen Sulfaten von Magnesium- und Zinkoxyd, Eisen- und Nickeloxydul. Umgekehrt führte also die Beobachtung des Isomorphismus dazu, gleiche chemische Zusammensetzung der miteinander krystallisierenden Körper vermuten zu lassen. Die Gewichtsmengen zweier sich gegenseitig in isomorphen Verbindungen ersetzender Elemente müssen daher im Verhältnis der Atomgewichte stehen.

Wenn auch das System der Atomgewichte von *Berzelius* noch nicht durchaus zuverlässig war, vor allem da er den von *Avogadro* eingeführten Unterschied zwischen Molekülen und Atomen nicht annahm und daher nicht die Dampfdichtebestimmung zur Ermittlung der Molekulargrösse von Verbindungen verwerten konnte, so zeichnet es sich doch vor allen vorhergehenden Versuchen durch weitaus grössere Genauigkeit sowohl in den Analysen selbst wie in der Auswahl der einzelnen Werte auf Grund allgemeinerer Kriterien aus. Die Verdienste von *Berzelius* um die chemische Wissenschaft liegen aber ausserdem noch auf einem anderen Gebiete, denn von ihm stammt auch die erste konsequent durchgeführte Theorie der chemischen Verbindungen, aufgebaut auf den Gegensatz der elektrochemischen Polarität

Nach der dualistischen Theorie von *Berzelius* besitzt jedes Elementaratom von vornherein einen positiven und einen negativen Pol, die Elektrizitätsmenge an beiden Polen ist jedoch im allgemeinen nicht gleich gross, sondern die meisten Substanzen erscheinen in höherem oder geringerem Grade unipolar, je nachdem die eine oder andere Polarität überwiegt. Ist der positive Pol stärker, so erscheint das Atom elektropositiv, im anderen Falle elektronegativ. Chemische Verbindungen entstehen, indem zwei entgegengesetzt elektrische Atome unter Ausgleich ihrer Elektrizitäten sich neben einander lagern. Auch die Verbindungen können noch unipolar erscheinen. So bildet der Sauerstoff mit den Metallen die positiv erscheinenden Basen, mit den Metalloiden die negativen Säuren, durch deren Vereinigung erst die elektrisch neutralen Salze entstehen, z. B. $\text{CuO} + \text{SO}_3 = \text{CuSO}_4$. Es überwiegt also in den Basen der positive Charakter des Metalls, in den Säuren der negative des Sauerstoffs. Dementsprechend zerfällt auch wieder das Salz bei der Elektrolyse, also unter der Einwirkung des elektrischen Stromes, in Säure und Base.

Aber nicht nur die qualitativen, sondern auch die quantitativen elektrischen Verhältnisse sind von Bedeutung für das Zustandekommen einer Verbindung. So vermag z. B. der für gewöhnlich elektronegative Schwefel leichter mit dem Sauerstoff zusammen-

zutreten als das elektropositive Blei, weil der positive Pol des Schwefels mehr negative Elektrizität zu neutralisieren vermag als der des Bleies. Es können demnach sämtliche Elemente mit Ausnahme des stets elektro-negativen Sauerstoffes bald positiv, bald negativ auftreten. Das Gleiche gilt auch für das Wasser, das z. B. in dem Hydrate des Kupferoxydes den negativen, in dem der Schwefelsäure den positiven Bestandteil bildet: $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Es ist daher möglich, mit dem Sauerstoff beginnend alle chemischen Grundstoffe derart in eine „Spannungsreihe“ einzuordnen, dass jedes Element sich gegen die vorhergehenden Glieder positiv, gegen die nachfolgenden negativ verhält.

Aber so stattlich und auf den ersten Blick bestechend auch das Gebäude war, das *Berzelius* errichtet hatte, sein System war doch nicht ohne Fehler. Die vornehmlich auf dem Boden der unorganischen Chemie erstandene dualistische Auffassung der chemischen Verbindungen konnte nicht mehr genügen, als beim eingehenderen Studium der Substanzen der organischen Chemie die ersten Fälle der Isomerie und die nicht elektrolysisierbaren Körper aufgefunden wurden.

8. Entwicklung der organischen Chemie. Eine Folgerung der Auffassung, dass die Säuren die Oxyde der Metalloide darstellen, war gewesen, dass der Hauptbestandteil der Säuren der Sauerstoff sein müsse. Diese Anschauung wurde erschüttert, als es *Davy*²³⁾ gelang die elementare Natur des Chlors nachzuweisen und damit in der Salzsäure die erste sauerstofffreie Säure kennen zu lehren. Sie musste vollends aufgegeben werden, als *Liebig*²⁴⁾ an den mehrbasischen Säuren vornehmlich der organischen Chemie zeigte, dass durchaus nicht, wie es die Theorie von *Berzelius* verlangte, stets auf einen Teil Säureanhydrid nur ein Teil Base zur Absättigung erforderlich war. *Liebig* fasste daher die Säuren richtig als Wasserstoffverbindungen auf, deren typische Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar sind und so die Salze bilden.

Aber auch als sich jetzt das Hauptinteresse der organischen Chemie zuzuwenden begann, blieb die dualistische Auffassung zunächst noch bestehen. Auch die älteren Anschauungen über die Zusammensetzung der organischen Substanzen waren rein dualistisch. In den klassischen Untersuchungen von *Gay-Lussac*²⁵⁾ über das Cyan

23) London Phil. Trans. 1810, p. 231; 1811, p. 1.

24) Ann. d. Chem. u. Pharm. 26 (1838), p. 113.

25) Ann. de chimie 95 (1815), p. 136.