

Affinität und Reaktionszeit in der Chemie des 18. Jahrhunderts

Jutta Berger, Kaiserin-Augusta-Str. 66, 12103 Berlin

Die den Forschungsgegenstand der Chemie bildenden Verwandlungen der Stoffe subsumiert man seit dem 19. Jahrhundert unter dem allgemeinen Begriff Reaktion. Das Stichwort "Reaktion" taucht dementsprechend in chemischen Wörterbüchern des 18. Jahrhunderts nicht, in denen des 19. Jahrhunderts gelegentlich auf und wird dort mit relativ großer Übereinstimmung definiert als chemische Veränderung, die durch die gegenseitige Einwirkung von Stoffen hervorgerufen wird (1). Der heutige Reaktionsbegriff impliziert ein bestimmtes Verständnis vom Wesen stofflicher Verwandlungen. Er beinhaltet die Vorstellung, daß es sich bei chemischen Reaktionen um *natürlich* ablaufende stoffliche Veränderungen handelt, wobei zwei oder mehr Stoffe interagieren und sich zu einer oder mehreren neuen Verbindungen, den Produkten, umsetzen. Zu dieser makroskopischen Betrachtungsweise korrespondiert die mikroskopische, aufgrund der die chemischen Prozesse als Neukonfigurierung definierter korpuskularer Strukturen gedacht werden. Auf phänomenologischer Ebene zeigen die Substanzen unterschiedliche und spezifische Tendenzen zur Reaktion, manche setzen sich sehr leicht und heftig miteinander um, andere nur träge oder gar nicht. Diese Tendenzen bezeichnet man als Affinitäten oder chemische Verwandtschaften. Die Klassifikation chemischer Reaktionen erfolgt heute entweder anhand der chemischen Eigenschaften der Reagenzien, z.B. als Redox- oder Säure-Base-Reaktion, oder auf atomistischer Ebene anhand ihres Reaktionsmechanismus', etwa als Parallel- oder Folgereaktion (2).

In der hier beschriebenen Form hat sich der Reaktionsbegriff im wesentlichen im 19. Jahrhundert herausgebildet. Demgegenüber klassifizierte man chemische Prozesse bis ins 18. Jahrhundert hinein nach einem traditionellen, alchemistischen System von "Operationen" und das hieß nach den jeweiligen Verrichtungen des Chymicus' im Laboratorium. In der Alchemie hatte man verschiedene Systeme benutzt, die durch die Anzahl der Operationen variierten. Klassischerweise stellten die einzelnen Operationen Teilschritte im "opus magnum" dar, dem großen Werk, das die Herstellung des "lapis philosophorum" oder der Panazee, der Universalmedizin, zum Ziel hatte (3). Neben heute noch bekannten Verfahren wie der Destillation, Lösung, Sublimation oder

Fermentation enthalten diese Systeme auch ganz typisch alchemistische Prozeduren wie die der Fixation, der "Festmachung", oder der Projektion. Mit letzterer wurde durch Einstreuen von Lapis in ein unedles Metall dessen Transmutation zu Gold bewerkstelligt. Charakteristisch für die alchemistischen Operationssysteme war der Gedanke, daß eine stoffliche Umwandlung durch die Ausführung einer chemischen Operation hervorgerufen wird.

Doch seit dem 17. Jahrhundert gingen die Chemiker dazu über, chemische Vorgänge mehr und mehr als Ergebnis von Wechselwirkungen zwischen Stoffen, die bestimmten Gesetzmäßigkeiten unterliegen, zu begreifen und sich der systematischen Untersuchung dieser Gesetzmäßigkeiten zuzuwenden. Die Fragen nach der Natur und der Ordnung der chemischen Affinitäten avancierten im 18. Jahrhundert zum zentralen Problem der theoretisch ausgerichteten Chemie. Es war die Blütezeit der Affinitätstheorien und -tabellen. Das Problem wurde unter verschiedenen Aspekten in Angriff genommen. Die Chemiker versuchten zum einen, die beobachtbaren, substanzspezifischen Neigungen zur chemischen Umsetzung auf der Grundlage verschiedener Korpuskulartheorien zu verstehen. Zum anderen wollten sie die Affinitätsbeziehungen zwischen den Stoffen empirisch erfassen und als zentrale Ordnungsgröße eines Systems der Chemie verwenden. Dabei tauchte das Problem auf, welches chemische Phänomen die Affinitätsbeziehungen nun tatsächlich repräsentiere. So wurde unter den verschiedenen Vorschlägen zur Lösung dieses Problems auch derjenige geäußert, die Heftigkeit und Schnelligkeit chemischer Prozesse als Gradmesser der Affinität zu benutzen. Doch gab man schließlich dieses Verfahren ebenso auf wie das der Affinitätstabellen. Berthollets Kritik führte zu einer neuen Interpretation: Die Zeitdauer war nicht Ausdruck einer wie auch immer vorgestellten Affinitätskraft, sondern eine äußere Bedingung chemischer Prozesse.

Vorgeschichte

Im 17. Jahrhundert war die Frage nach der Natur und den Ursachen der zwischenstofflichen Beziehungen noch kaum als theoretisches Problem begriffen worden. Es herrschte die Ansicht vor, daß Stoffe sich aufgrund der Identität der sie konstituierenden Prinzipien verbinden. Das Motto hieß *simile simili gaudet*. Ihm folgten sowohl Anhänger der mechanischen Korpuskularphilosophie wie Robert Boyle (1627-1691) als auch Vertreter der chemischen Philosophie (4). Die beiden Strömungen unterschieden sich - wie die Beispiele Johann Joachim Bechers (1635-1682) (5) und Johann Baptista van Helmonts (1579-1644) (6) zeigen - nicht so sehr in der Annahme oder Nichtannahme eines korpuskularen Materieaufbaus als durch die Ablehnung einer hylozoistischen Materietheorie

seitens der Korpuskularphilosophen. Von hier aus begründeten sie ihre Kritik an der Verwendung anthropomorpher Konzepte zur Beschreibung chemischer Prozesse. Robert Boyle stellte fest, Gefühle wie Freundschaft und Feindschaft seien Kennzeichen denkender Wesen, die unbelebten Körpern nicht zugeschrieben werden könnten. Für ihn spiegelten sich in Begriffen wie Sympathie und Antipathie lediglich die Tätigkeiten des menschlichen Intellektes selbst wider, der in jedem Wesen eine inhärente Neigung zur Selbsterhaltung annähme und deswegen die Zerstörung oder Schädigung eines Körpers durch einen anderen als Ausdruck von Feindschaft interpretiere (7). Boyle nahm die Materie als homogen, unbelebt, undurchdringlich und hierarchisch strukturiert an und versuchte, die Vielfalt der Qualitäten durch Reduktion auf Größe, Gestalt, relative Lage (texture) und Bewegung kleinster Partikel zu erklären. Dies galt auch für die selektiven zwischenstofflichen Beziehungen. Er erkannte an, daß die traditionelle Regel *simile simili gaudet* zwar einen gewissen empirischen Gehalt hatte und nannte zum Beleg die Auflösung von Schwefel in Ölen und die der Metalle in Säuren. Doch die Ursachen dieser Vorgänge seien ebenfalls mechanische. So führte er z.B. Auflösung und Präzipitation auf die gegenseitige Paßform der Korpuskeln, ihrer "Poren" und "Figuren", zurück (8). An die Stelle einer ursächlichen Erklärung aus der substantiellen oder qualitativen Konstitution der beteiligten Stoffe trat nun ein korpuskularer Mechanismus.

Schon eine Generation früher hatten Pierre Gassendi (1592-1655) und Joachim Jungius (1587-1657) Theorien vorgeschlagen, die die Verwandlung der Stoffe durch einen bloßen Lagewechsel von Atomen zu erklären suchten. Doch ließen diese Vorschläge die Frage offen, wie dabei das Auftreten neuer Qualitäten gedacht werden konnte (9). Noch um die Mitte des 18. Jahrhunderts berief sich Gabriel François Venel (1723-1775) auf das Argument, chemische Veränderungen seien nicht durch eine bloße Juxtaposition von Korpuskeln zu erklären und durchaus anderer Natur als die physikalischen (10).

In Frankreich zählten Nicolas Lémery (1645-1715) und Wilhelm Homberg (1652-1715) zu den bekanntesten Befürwortern korpuskularmechanischer Erklärungen in der Chemie. Gegen Ende des 17. Jahrhunderts stellten sie eine Theorie der Auflösungsvorgänge vor, die Ideen der mechanischen Philosophie und der iatrochemischen Prinzipienlehre vereinte. Vor dem Hintergrund dieser Theorie wurde das Phänomen der unterschiedlichen Zeitdauer chemischer Vorgänge nicht nur erstmals Gegenstand einer experimentellen Untersuchung, sondern auch theoretischer Reflexion.

Wilhelm Hombergs Untersuchung von Auflösungs-geschwindigkeiten

Im Laufe des 17. Jahrhunderts hatte sich ein Verständnis der Auflösungsprozesse herausgebildet, das die Natur der zwischenstofflichen Beziehungen als Tötung oder "Mortifikation" auffaßte. Glauber z.B. hatte die Präzipitation von Gold aus Königswasser durch Alkali als ein "Töten" des Alkalis und "Zunichtemachen" der Säure beschrieben (11). Ein Charakteristikum der Alkalien - aber auch der Metalle - war ihr Aufsprudeln bei der Umsetzung mit Säuren, die sog. Efferveszenz, und man deutete dies als Heftigkeit der Vereinigung und Ausdruck eines Streites entgegengesetzter und nicht zusammengehöriger Wesen (12). Weder Lémery noch Homberg wollten sich dieser Sicht der Dinge noch anschließen. So heißt es bei Homberg:

Die sauren Salze hält man gemeinlich für die Gegner der alkalischen. Denn ihre Vermischung geschieht fast niemals ohne großes Wallen und Prudeln. Man hätte aber wohl mehr Grund zu sagen, dieses Wallen und Prudeln sey nicht ein Streit, sondern vielmehr eine sehr anständige Verbindung zweier Materien, die von der Natur miteinander verknüpft waren, nur aber durch die Heftigkeit des Feuers getrennet worden sind, und sich wiederum dahin setzen, woher sie die Flamme weggerissen hatte. Man vergleicht sie auch, das eine mit Spitzen, das andere mit Scheiden, darin diese Spitzen sich einsetzen.(13)

Genau wie Lémery ersetzte Homberg die anthropomorphe Interpretation durch eine mechanische. An die Stelle von Sympathiebeziehungen oder aktiven Handlungen traten Korpuskelbewegungen und Korpuskelaustausch. Für Homberg bestanden Säuren aus spitzen Partikeln, während Alkalien eine poröse Struktur zukommen sollte. Nach seiner Vorstellung dringen die Säurespitzen "wahren Schneidemessern" gleich in die Poren des alkalischen Körpers ein und zerteilen ihn in kleinste Stückchen.

Die Untersuchungen über die verschiedenen Auflösungs-geschwindigkeiten standen nun im Zusammenhang mit der Frage nach der "Kraft" diverser Alkalien. Darunter verstand er "wie viel jedes bekannte und in der Arzeneykunst gebräuchliche Alkali Saures fassen könne."(14) Dieser Definition, die einen ersten Zugang zu einer quantitativen Chemie eröffnete, lag die Beobachtung der Sättigungserscheinung zugrunde (15). Das schon seit längerem bekannte Phänomen war im allgemeinen als eine Erschöpfung der Aufnahmekraft der Säure verstanden worden. Lémery und Homberg interpretierten die Sättigung mechanisch als vollständige Auffüllung der Poren eines Alkalis durch Säurepartikel (16).

Für die Versuche wählte Homberg Alkalien, die in der medizinischen Praxis eine Rolle spielten, z.B. Korallen, Perlen, Menschensteine, ungelöschter und gelöschter Kalk. Als Säuren verwendete er Salz- und Salpetersäure, deren Säuregehalt mit Hilfe eines Areometers reproduziert bzw. kontrolliert werden konnte. Kurz zuvor hatte er selbst eine verbesserte Form des Areometers konstruiert und vorgestellt (17). Dabei handelt es sich um ein Gerät zur Bestimmung spezifischer Gewichte. Es besteht im Prinzip aus einem Glaskolben mit sehr engem Hals. Dadurch wird eine genaue Volumenbestimmung ermöglicht. Durch Auswiegen des Kolbens konnten die spezifischen Gewichte von Flüssigkeiten relativ zueinander bestimmt und gegebenenfalls Verdünnungen reproduziert werden. Homberg vermerkte nun nicht nur, welche Menge Alkali von je einer Unze Säure aufgelöst wurde, sondern auch, wie rasch jede Auflösung vonstatten ging. Die Geschwindigkeiten ordnete er in fünf qualitative Klassen von sehr geschwinde bis sehr langsam. Er interpretierte die Geschwindigkeit als makroskopische Entsprechung der Komplexität eines korpuskularen Mechanismus', der seinerseits bestimmt wurde von der Form, der Schwere und den spezifischen Eigenschaften der beteiligten Teilchen. So begründete Homberg die unterschiedliche Heftigkeit der Reaktionen von gebranntem und gelöschtem Kalk folgendermaßen:

Die sauren Geister lösen von dem einen so viel auf, als von dem andern: Nur mit dem Unterschiede, daß bey dem ungelöscheten die Wallung heftiger und geschwinder ist als bey dem gelöscheten. Dieses kömmt wohl daher, weil die Zwischenräumlein in den kleinen Theilen des ungelöscheten Kalkes noch nicht mit Luft oder mit Feuchtigkeit der Luft angefüllet sind, wie in dem gelöscheten. Die Spitzen der sauren Geister finden also weniger Hinderniß in diese Zwischenräumlein zu dringen, und sie anzufüllen, als in dem gelöscheten. Sie gehen geschwinder hinein und erregen folglich eine geschwindere Wallung, und eine stärkere Hitze.(18)

Auf der Grundlage korpuskularmechanischer Vorstellungen vermittelt Homberg ein anschauliches Bild des Auflösungsorgangs. Je genauer die Formen von Spitzen und Poren einander ergänzen, desto leichter und rascher geht die Reaktion vonstatten. Sind aber Poren und Spitzen relativ zueinander zu groß oder zu klein, ist keine Verbindung möglich. Mit diesem Modell erklärte er z.B. die Unfähigkeit der Salpetersäure Gold aufzulösen. Er stellte jedoch fest, daß die Heftigkeit bzw. die Geschwindigkeit einer Auflösung und die "Kraft" eines Alkalis, die er eingangs mit der Sättigungsmenge durch eine Säure gleichgesetzt hatte, in keinem unmittelbaren Zusammenhang standen. Und so heißt es in Fortsetzung des obigen Zitats: "Dieser Stärke der Hitze aber ungeachtet, lösen die sauren Geister in dem ungelöscheten Kalke nicht mehr oder weniger auf, als

in dem gelöscheten. Daraus urtheile ich, der eine sey nicht mehr alcalisch als der andere."(19)

Weder Homberg noch Lémery versuchten, chemische Vorgänge vollständig auf mechanische Ursachen zurückzuführen. Vielmehr erklärten sie chemisches Verhalten auch aus den spezifischen Qualitäten der agierenden Stoffe. Menschensteine etwa lösten sich erfahrungsgemäß nur vergleichsweise langsam, was Homberg mit einem Zusammentreffen der Qualitäten des Fetten und des Sauren begründete. Sie bestanden demnach zum Teil aus einem dicken und groben Öl, das das Urinalcali, einen weiteren Bestandteil, umgibt. Das Öl hindere nun die "sauren Geister einige Zeit, dieses Alkali anzugreifen," da das Saure nicht leicht auf fette Materien einwirke (20). Es konnte also auch die Verschiedenheit von Qualitäten Ursache einer geringen Reaktionsgeschwindigkeit sein.

Homberg hatte dem Begriff der "Kraft" zwar eine phänomenologische Definition, aber keine materiethoretische Interpretation gegeben. Auch tauchte der Ausdruck Affinität zur allgemeinen Bezeichnung zwischenstofflicher Beziehungen in diesem Zusammenhang nicht auf. Die 1716 erschienene Ausgabe von Lémerys *Cours de Chymie* enthält ebenfalls kein entsprechendes Stichwort. Hombergs Methoden, die Bestimmung von Sättigungsmengen und von Auflösungsgeschwindigkeiten, wurden jedoch einige Jahrzehnte später im Rahmen der Frage nach einer quantitativen Bestimmung der chemischen Affinitätskräfte wieder aufgegriffen. Im 18. Jahrhundert entwickelte sich das Problem der chemischen Affinität zu einem Lieblingskind der theoretisch orientierten Chemie. Dies geschah zu einer Zeit, in der sie sich allmählich aus der engen Verbindung zur handwerklichen Praxis löste und sich zunehmend als eigenständige naturwissenschaftliche Disziplin etablierte (21). Die stofflichen Beziehungen bildeten das Ordnungskriterium der Affinitätstabellen, die ein erstes System der Chemie lieferten.

Geoffroys Tabelle der stofflichen Beziehungen

Im Jahre 1718 veröffentlichte Étienne François Geoffroy (1672-1731) eine erste derartige Tabelle. Er bezeichnete sie als "Table des différents rapports observés entre différentes substances" (22). Sie umfaßt praktisch alle zu Beginn des 18. Jahrhunderts synthetisierbaren Substanzen. In der wissenschaftshistorischen Literatur wurde intensiv die Frage nach der "Theorie" dieser Tabelle diskutiert, insbesondere ob Geoffroy sie vor dem Hintergrund der newtonianischen Chemie erarbeitet habe oder nicht (23).

Die Einschätzung eines Chemikers als "newtonianisch" wird im allgemeinen anhand seines Bekenntnisses zu einer bestimmten Art der Materietheorie getroffen. Newton selbst hatte die Grundsätze seiner chemischen Theorie in mehreren Schriften vorgestellt, von denen drei hervorzuheben sind: ein Brief an Boyle vom Februar 1678, der allerdings erst 1744 im Druck erschien (24), die 1710 publizierte kurze Abhandlung "De natura acidorum" und die 31. "query" der Optik, die erstmals in der lateinischen Ausgabe von 1706 als "query" 29 veröffentlicht worden war. Darin hielt er zwar an Ideen der mechanischen Korpuskularphilosophie fest, indem er die Materie als homogen, unbelebt, hart, undurchdringlich und hierarchisch strukturiert dachte. Doch stattete er die Korpuskeln darüber hinaus mit interpartikulären, kurzreichenden Anziehungs- und Abstoßungskräften aus, deren Erforschung er der "Experimentalphilosophie" zur Aufgabe stellte (25). Diese Anziehungskräfte sollten die chemischen Phänomene hervorrufen. Newton sprach in den Opticks nicht von Affinität, sondern von Anziehung ("attraction"), wenn er die zwischenstofflichen Beziehungen beschrieb. Die begriffliche Gleichsetzung von Affinität und Attraktion erfolgte erst um die Mitte des 18. Jahrhunderts (26). Sieht man jedoch von dem Punkt dem Wortwahl ab, läßt sich die Behauptung aufstellen, daß Newton mit der Idee der interpartikulären Anziehungskraft einen theoretischen Affinitätsbegriff eingeführt hat. Auflösungen und Präzipitationen z.B. waren für ihn weder auf Sympathiebeziehungen noch auf die gegenseitige Paßform bestimmter Partikelfiguren zurückzuführen, sondern Ergebnis eines freien Spiels von Anziehungskräften.

Ebenso, wenn ... eine Kupferlösung ein eingetauchtes Stück Eisen auflöst und das Kupfer abgibt, oder eine Silberlösung Kupfer auflöst und Silber abgibt ... : beweist das nicht, dass die sauren Theilchen des Scheidewassers ... stärker angezogen werden ... durch das Eisen ..., als durch Kupfer, durch Kupfer stärker, als durch Silber ...?(27)

Newtons Chemie und der Gedanke, daß sich für die kurzreichenden Anziehungskräfte ebenso mathematische Gesetzmäßigkeiten finden ließen wie für die in kosmische Dimensionen wirkende Gravitationskraft, faszinierte Naturphilosophen wie Chemiker. Es war - um es mit dem vielfach zitierten Ausdruck von Arnold Thackray zu bezeichnen - der "Newtonian Dream" einer quantitativen Chemie, der vor allem in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts Anhänger gewann (28). Darüber hinaus regten Newtons Schriften die Entwicklung einer Reihe spekulativer Materietheorien an (29). Zur Strömung des Newtonianismus werden unter den Chemikern im allgemeinen diejenigen gezählt, die Newtons theoretischen Affinitätsbegriff in der einen oder anderen Variante übernahmen.

Geoffroy nun definierte gleich zu Beginn seines Artikels, was er unter "rapport" verstanden wissen wollte:

On observe en Chymie certains rapports entre différens corps, qui font qu'ils s'unissent aisément les uns aux autres. Ces rapports ont leurs degrés, en ce que parmi plusieurs matieres confondues & qui ont quelque disposition à s'unir ensemble, on s'apperçoit qu'une de ces substances s'unit toujours constamment avec une certaine autre préféablement à toutes.(30)

Während Newton also chemische Veränderungen, wie im obigen Beispiel gezeigt, mit Hilfe einer Theorie interpartikulärer Anziehungskräfte erklärte, definierte Geoffroy die "rapports" empirisch. Es sind die beobachtbaren, selektiven und Gesetzmäßigkeiten unterliegenden Neigungen der Stoffe sich miteinander zu verbinden oder nicht. Geoffroy bezeichnete sie auch als "rapport d'union ou la disposition à s'unir" (31). Als Ursache dieser Dispositionen nannte er an mehreren Stellen "convenance", Übereinstimmung oder auch Harmonie, doch verwendete er diesen Ausdruck lediglich deskriptiv (32). Er erklärte nicht, was unter "convenance" zu verstehen sei.

Die Tabelle selbst besteht aus 16 Spalten, an deren Kopf jeweils die Bezugssubstanzen stehen, bezeichnet mit den traditionellen alchemistischen Symbolen (33). Sie umfaßt im wesentlichen anorganische Substanzen; die Mineralsäuren Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure; die Alkalien, d.h. fixe (Natrium- und Kaliumcarbonat) und flüchtige (Ammoniumcarbonat) sowie die absorbierenden Erden (Calciumcarbonat und kalkichte Erde, eine Mischung aus Kalium- und Aluminiumoxid); den Schwefel; die Metalle Quecksilber, Blei, Kupfer, Silber, Eisen, Antimon; zuletzt das Wasser. In der Spalte unter jeder Bezugssubstanz stehen die mit ihr Verbindungen eingehenden Stoffe in der Reihenfolge abnehmender Affinitäts- bzw. Beziehungsgrade. Die Tabelle beruht demnach auf dem Prinzip von Verdrängungsreaktionen. Die Bezugssubstanz in Spalte zwei z.B. ist die Salzsäure. Darunter stehen von oben nach unten gelesen die Metalle Zinn, Antimon, Kupfer, Silber, Quecksilber und Gold. Dies bedeutet, daß ein in der Spalte weiter oben stehendes Metall ein weiter unten stehendes aus einer Verbindung verdrängen kann, also Zinn verdrängt Kupfer und Kupfer wiederum das Gold aus einer Verbindung mit Salzsäure. Geoffroy beschrieb dies so:

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 lâcher prise à l'autre.(34)

Er setzte damit voraus, daß das Resultat eines chemischen Prozesses ausschließlich durch die Natur der beteiligten Substanzen und ihrer

Affinitätsbeziehungen determiniert würde. Seine Tabelle lieferte den Prototyp für alle späteren, die jedoch von zwei Ausnahmen abgesehen, erst in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts veröffentlicht wurden (35).

Die äußeren Bedingungen, z.B. bei welcher Temperatur man arbeitete oder ob es sich um eine Reaktion in Lösung oder im Schmelzfluß handelte, fanden zunächst keine Berücksichtigung. Dies änderte sich im Laufe der Zeit. Torbern Bergman stellte zu Beginn der 1780er Jahre als erster getrennte Tabellen für den sog. "nassen" und den "trockenen" Weg auf. Sein Verfahren wurde schließlich allgemein übernommen. Das entscheidende Kriterium der chemischen Verwandtschaft blieb in diesen Tabellen jedoch die Festigkeit oder Stabilität einer Verbindung wie sie sich im Ergebnis der Reaktion widerspiegelte.

Geoffroy hatte die stofflichen Beziehungen als "Disposition zur Vereinigung" oder "Beziehung der Vereinigung" bezeichnet. Eine praktisch identische Definition lieferte Gabriel François Venel einige Jahrzehnte später im Artikel "rapport ou affinité" der "Encyclopédie". Unter Affinität war demnach die "Fähigkeit bestimmter Substanzen sich chemisch mit bestimmten anderen Substanzen zu vereinigen" zu verstehen (36). Dieser empirische Affinitätsbegriff ließ jedoch auch eine andere Interpretation zu als die den Affinitätstafeln zugrundeliegende statische. Die "Neigung zur Verbindung" konnte ebenso gut dynamisch aufgefaßt und auf die Heftigkeit oder Schnelligkeit chemischer Vorgänge bezogen werden. Die Affinitätsdefinition war demnach nicht eindeutig.

Zwar hatte Geoffroy keine Theorie der chemischen Beziehungen formuliert. Doch implizierte sein System die Annahme eines Fortbestehens substanzspezifischer Bestandteile in den Verbindungen. Ein solches Fortbestehen substanzspezifischer Einheiten ist jedoch nur vorstellbar, wenn man sie räumlich begrenzt denkt und voraussetzt, daß nicht zwei Einheiten sich zur selben Zeit am selben Ort befinden können. In logischer Konsequenz führt diese Überlegung auf eine Korpuskulartheorie. So existierte im 18. Jahrhundert in der chemischen Theorie denn auch praktisch keine Alternative zur Annahme eines korpuskularen Materieaufbaus (37). Die chemische Affinität erhielt im Rahmen dieser Theorien die Bedeutung einer - wie auch immer vorgestellten - interpartikulären Wechselwirkung.

Korpuskulartheoretische Überlegungen zur Zeitdauer chemischer Prozesse bei Stahl und Venel

Georg Ernst Stahl (1659-1734) hatte die materietheoretischen Grundlagen seiner Chemie in kritischer Auseinandersetzung mit der mechanischen Korpuskularphilosophie auf der einen und der aristotelisch-scholastischen Tradition auf der anderen Seite entwickelt (38). Besonders die Auseinandersetzung mit letzterer führte ihn auch zu Spekulationen über die Zeitdauer stofflicher Verwandlungen. Ausgangspunkt der Überlegungen waren terminologische Übereinstimmungen zwischen seiner Materietheorie und der aristotelischen. Deren Begriff des mixtums als eines homogenen, kontinuierlichen Stoffes wurde von Stahl korpuskulartheoretisch uminterpretiert. In seinem System bildeten die mixta die unterste Stufe im hierarchischen Materieaufbau. Sie waren die strukturell einfachsten Stoffe, die in konkreter Form auftreten konnten. Indem Stahl nach einer theoretischen Begründung dafür suchte, daß die die mixta konstituierenden *moleculae*, die kleinsten Teilchen der Prinzipien, nicht in freier Form vorkommen könnten, gelangte er zu einer korpuskularen Ausdeutung des "alten Satzes" "*unius corruptio est alterius generatio*, die Verwesung einer Sache ist die Geburth einer anderen"(39). Stahl lehnte Spekulationen über die mathematische Teilung der Materie ab. Gegen die Argumentationen Descartes brachte er vor, daß man zur Teilung immer ein materielles Instrument bräuchte und daß dessen Größe vergleichbar mit der des zu teilenden Körpers sein müsse. Er unterschied nun zwei Formen der Teilung, die materialiter und die formaliter.

Denn diejenigen, welche nicht mit blosser Phantasie im Gehirn, sondern im Wercke selbst die natürlichen Körper theilen wollen, die sollen wissen, daß sie solche Divisionen nicht ohne darzwischen kommende Mittel anstellen und ausführen können, durch blosser Gedancken und Speculationes: sondern sie haben zu erkennen, daß gewisse Werckzeuge darzu erfordert werden, mit welchen sie entweder die Grund-Particulas ergreifen, und dieselben aus ihrem Nexu, und aus ihrer Verbindung untereinander, loß zu reissen wissen; oder sie machen sich an die Commissuras und Fugen selbst, solche entweder grade durchzuhauen, oder auch mit einem Keil aus einander zu treiben.(40)

Die Teilung formaliter ist im Grunde einer einfachen mechanischen Teilung etwa durch einen Keil vergleichbar. Sie führt zu einer bloßen Auftrennung zuvor miteinander verbundener Korpuskeln. Nach Stahl kann diese Trennung nur entlang ihrer Berührungsflächen erfolgen. Abraspelungstheorien à la Descartes lehnte er ab.⁴¹ Die Teilung materialiter ist komplizierter, da das teilende Instrument einen Körper dadurch aufteilt, daß es sich mit ihm verbindet. Für die Korpuskeln der mixta als den kleinsten überhaupt kam nur diese Form der

Teilung in Frage mit der Konsequenz, daß die Prinzipienatome nicht isoliert werden könnten (42).

Vor diesem Hintergrund diskutierte er das klassische Problem der mixtio. Die scholastischen mixtio-Debatten hatten weniger nach dem Verlauf chemischer Prozesse gefragt als vielmehr nach der Art des Fortbestehens der Elemente im mixtum (43). Bei Stahl nun wird die mixtio zum Spezialfall eines chemischen Vorgangs. Daß sie unmittelbar und instantan erfolge, begründete er jedoch nicht aus Experimentalbeobachtungen, sondern aus theoretischen Erwägungen. Es sei einfach leichter zu begreifen, daß die *moleculae* sich bei gegenseitiger Berührung miteinander verwickeln oder aneinander kleben, als daß sie sich in einem getrennten Zustand erhalten würden. Die Konstituenten eines mixtums könnten nur durch einen unmittelbaren Wechsel in ein neues mixtum voneinander separiert werden, was wiederum nur durch Umsetzung mit einem anderen mixtum geschähen könne. Im Ergebnis mußte ein solcher Übergang also ohne Zeitdauer verlaufen.

Wir glauben auch, es sey leichter zu begreifen, daß gantz kleine *particulae*, auch bloß *mutuo occursu* mit einander vereinbahret, *compliciret* werden, und eines auf dem andern ruhen könne; als daß dieselben, nach vieler Überhäuffung, *connivenz*, vereinigter Umfassung, beständiger und gleicher aneinander Klebung, wieder von einander getrennet, und in solchem zertrenneten Stande erhalten werden sollen, daß man diese *particulas* in der That abgetheilet und separiret finden und trennen könne. ...

Daß dannenhero, Krafft des vorhergehenden auch die Separation, sie mag nun von sich selbst nach Trieb der Natur oder durch die Kunst geschehen, nicht kan vollbracht werden, als durch eine neue *arreption*, Versetzung und Loßreissung, oder zum wenigsten durch einen unmittelbaren Wechsel eines neuen *coalitus mutui* solcher *particuln*, oder Zusammenhangs eines an das andere, welche aus der vorigen Mixtion zwar sind loß gerissen, so gleich aber auf eine andere Art aufs neue *complicirt* und *vermenget* worden.(44)

Doch scheint Stahl nur sehr wenige Stoffe unter die *mixta* gezählt zu haben, im wesentlichen wohl nur die Metalle (45), so daß man die Bedeutung dieser Spekulationen im Hinblick auf die Interpretation tatsächlich beobachteter Reaktionen nicht überschätzen sollte. Es handelte sich nach wie vor um einen naturphilosophischen Mixtiobegriff. Stahls Argumentation kann aber insofern nicht außer acht gelassen werden, als Venel sie aufgriff und zu einer allgemeinen Theorie der Verbindungsbildung ausbaute.

Die Behauptung eines instantanen Verlaufs stofflicher Veränderungen widersprach offenkundig dem Augenschein, und Stahl hat natürlich nicht gezeugnet, daß chemische Prozesse in aller Regel Zeit brauchen. Als schlagendes

Beispiel nannte er - neben der Metaldarstellung - auch die Fermentation. Wer könne schon erwarten, innerhalb von 24 Stunden selbst aus dem besten Most einen Wein herstellen zu können?

Die fermentation gibt uns ein klares Exempel von dieser Sache, sonderlich wenn sie von Wein oder andern saltzicht oder süßen Materie herrühret. Also brauset der Most wohl 10, 12, 15 Wochen an einander, bevor alle in seinem Grunde schwimmende particulae der saltzicht=schwefelicht=erdichten Zusammensetzung nicht nur in die Bewegung kommen, sondern auch endlich durch vielfältigen Anlauff der Bewegung, durch Zusammen=Nahung, Stossen, Reiben etc. ihre Abtheilung, Separierung und translocation erlangen.(46)

Die beobachtbare lange Zeitdauer der Fermentation erklärte sich als Folge korpuskularmechanischer Vorgänge, von Teilchenbewegungen, Zusammenstößen, Reibungen usw. und war damit - wie bei Homberg - die makroskopische Entsprechung der Komplexität mikroskopischer Mechanismen.

Gabriel François Venel hat die meisten die Chemie betreffenden Artikel in der Encyclopédie Diderots und D'Alemberts verfaßt und muß aus diesem Grund als ein wichtiger Autor für die Chemie des 18. Jahrhunderts angesehen werden. Er griff Stahls Behauptung, die "mixtio geschieht alsogleich", auf (47). Doch erhielt der Begriff der mixtio bei ihm eine erweiterte Bedeutung im Vergleich zur Stahlschen Sicht. Ein mixtum stellte für Venel eine Kombination von Korpuskeln dar, die ihrerseits einfach oder zusammengesetzt sein konnten. Die Bestandteile des mixtums bezeichnete er als Prinzipien, wozu er neben die aristotelischen Elemente auch Alkali und Säure rechnete (48). Die mixtio geschähe nun durch Eintritt eines Teilchens in die Aktivitätssphäre eines anderen. Dies war immer dann der Fall, wenn sie sich berührten oder in unmittelbarer Nähe befanden. Die mixtio finde statt durch eine bloße Juxtaposition, bzw. oberflächliche Berührung der Partikel. Dann vollziehe sie sich augenblicklich. Die empirisch feststellbare Zeitdauer einer Reaktion war nicht der eigentlichen chemischen Veränderung zuzuschreiben, sondern lediglich der Überwindung von Hindernissen auf dem Weg dorthin (49). Das Essentielle der chemischen Vorgänge lag in den qualitativen Veränderungen, nicht in den Bewegungen von Korpuskeln.

In Venels System galten die chemischen Eigenschaften als nicht physikalisch reduzierbar. Die Chemie reichte seiner Ansicht nach weiter als die Physik, weil sie bis in das Innere der Körper dringe, während die Physik nur die Oberfläche und die äußere Form erfasse (50). Er unterschied demgemäß zwischen äußeren oder physikalischen und inneren oder chemischen Qualitäten. Erstere kamen den Körpern nur akzidentuell zu; dazu zählte er neben der Gestalt, Größe, Bewegung und Lage. Die physikalischen Eigenschaften könnten sich ändern, ohne daß die

Substanz davon berührt würde, nicht aber die chemischen Qualitäten. Das Metallische, die Festigkeit, die Löslichkeit in Quecksilber und Königswasser z.B. charakterisierten das Gold als solches (51). Die von den Newtonianern und den sog. "Korpuskularphilosophen" postulierte Einförmigkeit der Materie hielt er für eine Schimäre. Er behauptete, daß es eine Reihe von Elementen gäbe, die voneinander essentiell verschieden seien (52). Seine Theorie vom chemischen Prozeß war eine im Kern nichtmechanistische. Im mixtum verschwinden die Qualitäten der Prinzipien oder seien wenigstens maskiert. Die Prinzipien schienen gleichsam zu vergehen und eine völlig neue Substanz mit neuen Eigenschaften schien zu entstehen. So unterschieden sich z.B. fixes Alkali und Salpetersäure grundlegend von ihrem Reaktionsprodukt, dem Salpeter.

Indem Venel die mixtio als ein Problem des Entstehens und Vergehens qualitativer Veränderungen diskutierte, näherte er sich letztlich wieder an die Tradition der scholastischen Diskussionen an, wenn auch die Existenz von Korpuskeln von ihm als gesicherte Tatsache vorausgesetzt wurde.

Die Unbestimmtheit des empirischen Affinitätsbegriffs

Wie bereits erwähnt ließ der empirische Affinitätsbegriff der substanzspezifischen, selektiven Tendenzen zur Verbindung sowohl eine statische wie eine dynamische Interpretation zu. Geoffroys Tabelle lag die statische Deutung zugrunde, wonach Festigkeit oder Stabilität einer Verbindung als entscheidendes Merkmal der Affinitätsstärke bzw. des "Grades der Beziehung" galten. Sie ließen sich als Ausdruck einer Kraft verstehen, die die Komponenten einer Verbindung zusammenhielt. Doch intuitiv brachte man auch Schnelligkeit und Heftigkeit von Reaktionen mit der chemischen Affinität in Verbindung.

Venel sprach sich eindeutig zugunsten des statischen Affinitätsbegriffs aus und behauptete, die Leichtigkeit einer Reaktion habe nichts mit den Affinitätsverhältnissen der Reagenzien zu tun (53). Er begründete dies aus der Autorität der Geoffroyschen Tabelle und dem ihr zugrundeliegenden methodischen Prinzip der Verdrängungsreaktionen. So verbinde sich z.B. weder Quecksilber noch Silber unmittelbar mit Salzsäure, Salpetersäure dagegen löse beide Metalle mit großer Leichtigkeit. Füge man zu einer solchen Auflösung aber Salzsäure hinzu, werde die Salpetersäure aus ihren Verbindungen verdrängt. Salzsäure habe demnach größere Affinität zu Silber und Quecksilber als Salpetersäure. Seine Argument gegen die dynamische Interpretation bezog sich

also auf den Umstand, daß die Dynamik von Reaktionen zu einer anderen Affinitätsordnung führen würde als dies Geoffroys Tabelle forderte.

Pierre Joseph Macquer (1718-1784), der 1766 ein vielbeachtetes und später in mehrere Sprachen übersetztes Wörterbuch der Chemie publizierte, beurteilte das Problem des empirischen Affinitätsbegriffs sehr viel differenzierter (54). Einerseits wies er auf dieselbe Diskrepanz zwischen statischem und dynamischem Affinitätsbegriff hin wie Venel, entschied sich jedoch nicht eindeutig für eine bestimmte Auffassung. Statt dessen machte er auf eine Schwierigkeit der statischen Interpretation selbst aufmerksam: Rechne man die Leichtigkeit der Verbindungsbildung nicht den Affinitäten zu, dann ließe sich keine positive Aussage der Form treffen, daß bestimmte Stoffe überhaupt keine Affinität zueinander hätten, nur weil man keine Mittel kenne sie zu vereinen (55). Eine solche Aussage sei erst dann mit Sicherheit zu treffen, wenn die Chemie so weit entwickelt wäre, alle tatsächlich möglichen Verbindungen auch darstellen zu können, auch wenn diese den Zeitgenossen vielleicht undenkbar erschienen. So sage man Öl habe keine Affinität zu Wasser oder Blei zu Eisen oder Eisen zu Quecksilber, weil man sie nicht durch eine chemische Operation miteinander verbinden könne. Er wies damit darauf hin, daß der statische Affinitätsbegriff nicht in reiner Form konsequent gehandhabt wurde.

Georg Ernst Stahls Schüler Johann Juncker (1679-1755) und Johann-Friedrich Henckel (1679-1738) argumentierten dagegen vorwiegend mit einem dynamischen Affinitätsbegriff. Zwar hatte Stahl selbst in seinen Büchern die chemische Affinität nicht als theoretisches Problem thematisiert, doch hatte er - z.B. im "Beweiß von den Saltzen" - nach den Ursachen für das unterschiedliche chemische Verhalten von Stoffen gefragt und dabei an der alten Idee, sie in Übereinstimmungen der Konstitution zu suchen, festgehalten. Diese Übereinstimmungen zeigten sich makroskopisch in der Schnelligkeit der Umsetzung:

Weil aber das Saltz vor sich selbst nichts anders ist, als eine äusserste zarte, und mit einem wäßrichten Körperchen verknüpfte Erde; so hänget sie sich den wäßrichten Zusammenhäuffungen leichtlich weiter an, und gehet auch mit erdigten Concretis geschwinde zusammen.(56)

Juncker interpretierte den Zusammenhang zwischen der Leichtigkeit der Verbindungsbildung und der Zusammensetzung der beteiligten Substanzen in derselben Weise, wenn er schrieb,

je crois que nous ne nous tromperons point en attribuant le plus ou moins de facilité que les métaux ont de s'unir au vif-argent à l'identité des particules métalliques avec les particules mercurielles.(57)

Salpetersäure besitzt bekanntlich ein besonders gutes Auflösungsvermögen für Metalle, vor allem für unedle. Unedle Metalle besaßen aber nach Stahl einen hohen Anteil an brennbarem Prinzip bzw. an Phlogiston. Die rasche Auflösung der meisten Metalle in Salpetersäure wurde nun auf ihren gemeinsamen Phlogistonanteil zurückgeführt. Die hohe Geschwindigkeit der Säure-Alkali-Verbindung wurde nach demselben Schema daraus erklärt, daß beide aus Wasser und einer Erde bestünden. Konsequenterweise glaubten die Stahlianer damit aus dem Reaktionsverhalten auf die Zusammensetzung der Substanzen schließen zu können. Junckers Regel der "convenance", daß Gleiches sich mit Gleichem verbinde, führte jedoch auf einen scheinbar unaufhebbarer Widerspruch: Wie ließ sich die Vereinigung verschiedener Prinzipien in den Ausgangssubstanzen selbst plausibel begründen? Auf diese Frage wußten die Stahlianer nicht überzeugend zu antworten, sie beschränkten sich auf den Hinweis, daß die Theorie hier möglicherweise unvollständig sei (58). Stahl selbst hatte allerdings in der Gärungskunst eine Lösung für dieses Problem vorgeschlagen, die sich auf die Korpuskelfiguren berief (59).

Das Problem der Quantifizierung chemischer Affinitäten und das Scheitern des dynamischen Affinitätsbegriffs

Vor allem in den sechziger und siebziger Jahren des 18. Jahrhunderts war eine ansehnliche Zahl von Affinitätstabellen nach Geoffroys Vorbild veröffentlicht worden. Diese Tabellen erwiesen sich jedoch in zweierlei Hinsicht als unbefriedigend: Zum einen konnten sie nicht dem Umstand Rechnung tragen, daß die Reihenfolge der Affinitäten von den äußeren Bedingungen abhing, unter denen eine Reaktion stattfand, zum andern lieferten sie eine bloß qualitative Ordnung. Es war jedoch vielfach der Wunsch entstanden, die Chemie auf eine quantitative Grundlage zu stellen, und in einem solchen mathematisierten System sollten die Affinitätskräfte als Basisgrößen fungieren. Dies war Teil des "Newtonian Dream" der Chemiker des 18. Jahrhunderts.

Seit den siebziger Jahren gewann die Frage nach der Entwicklung experimenteller Methoden für eine quantitative Bestimmung von Affinitäten an Aktualität. In diesem Zusammenhang tauchte erneut der Gedanke auf, Auflösungsgeschwindigkeiten zu messen. Der Vorschlag kam von Carl Friedrich Wenzel (1747-1793), der in dem 1777 in Dresden erschienenen Buch "Lehre von der Verwandtschaft der Körper" ein genaues Programm zur Durchführung derartiger Versuche vorlegte (60). Wenzel kritisierte die Affinitätstheorien der Newtonianer ebenso wie die der Stahlianer. Weder qualitative Identitäten noch "Newtonianische Attractions-Gesetze" - worunter er ausschließlich das Gravita-

tionsgesetz verstand - ließ er als mögliche Ursachen chemischer Phänomene gelten. Er widerlegte beide Erklärungsmuster mit empirischen Begründungen. Blei beispielsweise verbinde sich nicht mit Bleiglas, obwohl beide ähnlich seien, auf der anderen Seite löse starker Weingeist relativ große Mengen an Sublimat, obwohl er weder dem Quecksilber noch der Salzsäure ähnele (61). Die Gravitationskraft kam seiner Ansicht nach noch viel weniger als Ursache der chemischen Affinität in Frage, weil sie nicht substanzspezifisch wirke, denn sonst "würde ein zerbrochenes Metall oder Glas, wenn die Bruchstückchen aneinander gehalten werden, sogleich und ebenso feste, wie vorher, wieder zusammenfügen, und alle Körper müßten sich ohne Ausnahme miteinander verbinden können"(62).

Die Anspielung auf die fehlende Selektivität der Gravitationskraft wurde allerdings den zeitgenössischen Affinitätstheorien - vor allem denen der Buffonier - insofern nicht ganz gerecht, als man dort das Problem erkannt und versucht hatte, ihm durch die Annahme unterschiedlicher Partikelformen Rechnung zu tragen. Unterschiedliche Partikelformen sollten Abweichungen vom Abstandsquadratgesetz hervorrufen und damit die Anziehungskraft substanzspezifisch modifizieren (63). Wenzel griff statt dessen auf die zu seiner Zeit eigentlich als veraltet geltende mechanische Korpuskulartheorie zurück. Chemische Prozesse deutete er als "Mechanic im kleinen", weil

alle ihre Theilgen wegen ihrer Figur Werkzeuge abgeben, die die Bewegung sowohl befördern, als verhindern können, und merkwürdig ist es, daß zu einer jeden Verbindung zweyer Körper, allemal eine gewisse Zeit erfordert wird, die mit jeder anderen unter einerley Umständen in genauem Verhältnisse stehet.(64)

Wie Homberg und Stahl stellte er eine unmittelbare Beziehung zwischen der Zeitdauer des chemischen Prozesses und der Komplexität seines korpuskularen Mechanismus' her. Allerdings determinierte hier die Gestalt der Korpuskeln die Geschwindigkeit ihrer Bewegungen und damit auch der makroskopischen Veränderung im ganzen, während die gegenseitige Paßform der Teilchen nur eine indirekte Rolle zu spielen scheint. Wenzel forderte nun, daß unter gleichen äußeren Bedingungen die Geschwindigkeiten verschiedener Auflösungen in einem konstanten Verhältnis zueinander stünden. Die Teilchen sollten als Werkzeuge fungieren und ihre Wirkung mit dem Hebelgesetz beschrieben werden können.

Wir haben schon bemerkt, daß sich eine jede Verbindung der Körper, wegen der Figur ihrer Theilgen, auf statische Gesetze gründet, und da ist erwiesen, daß die Bewegung einer Last, gerade um so viel langsamer erfolgt, je geringer die Kraft in Vergleichung mit der Last wird. Wenden wir nun diesen Satz auf gegenwärtigen Vorfal an, so können wir uns eine Anzahl Körper, als

verschiedene Lasten, und ihr gemeinschaftliches Auflösungsmittel, als eine Kraft vorstellen, die auf die eine geschwinder oder langsamer, als auf die andere wirkt. Es folget daher, daß je schneller sich das gemeinschaftliche Auflösungsmittel mit einem Körper vereinigt, desto größer muß auch der Grad der Verbindung seyn, und daraus entspringet dieses Gesetz: *Die Verwandtschaft der Körper mit einem gemeinschaftlichen Auflösungsmittel ist umgekehrt wie die Zeiten der Auflösung.*(65)

Er deutete an dieser Stelle die chemische Reaktion - wobei festgestellt werden muß, daß er nur einen Typ von Reaktion diskutierte, nämlich die Auflösung von Metallen in Säure - als ein Bewegen von Lasten. Den Säurepartikeln sprach er eine bestimmte bewegende Kraft zu und ihr Verhältnis zur Last der Metallteilchen sollte die Geschwindigkeit des ganzen Vorgangs determinieren. Die Partikelfiguren, die er zunächst als geschwindigkeitsbestimmende Faktoren angesehen hatte, finden sich in diesen Gedankengang nicht schlüssig integriert. Indem er die Geschwindigkeit auf das Verhältnis von bewegender Kraft zu bewegter Last zurückführte, begründete er sie nicht aus der Figur, sondern aus der Schwere oder Masse der agierenden Teilchen, eine Inkonsistenz, die von Guyton de Morveau einige Jahre später in dem Artikel "affinité" der Encyclopédie méthodique aufgegriffen und heftig kritisiert wurde (66).

Schließlich beschrieb Wenzel in allen Einzelheiten einen Versuchsaufbau, der die Messung von Auflösungsgeschwindigkeiten erlauben sollte. Darin finden sich alle wesentlichen Bedingungen vermerkt, die die Geschwindigkeit eines chemischen Prozesses beeinflussen, die Temperatur, die Konzentration der Säure und ihrer Menge, die Oberfläche des aufzulösenden Metalls und nicht zuletzt die Notwendigkeit genauer Zeitmessung.

Man lässet sich von dem reinsten Kupfer, Silber, Bley und denen übrigen Metallen kleine Cylinder drehen, die ganz genau gleiche Höhen und Grundflächen haben, bemerkt das Gewicht eines jeden, und überziehet sie alle mit einem geschmolzenen Bernstein, oder anderen festen Lack, so daß von jedem nur eine Grundfläche frey bleibet, worauf das gemeinschaftliche Auflösungsmittel wirken kann. Von dem Auflösungsmittel wiegt man soviel gleiche Theile ab, als man Cylinder hat, und setzet alle diese kleinen Gefäße in ein großes, das mit Wasser angefüllet ist, damit alle in einerley Grad der Wärme beständig erhalten werden können. Man legt darauf die Cylinder in die kleinen Gefäße, und setzet sie alle eine beliebige Zeit, jedoch keinen länger als den andern, der Wirkung des Auflösungsmittels aus, welches man nach einer guten Uhr wohl vermerken muß. Es kommt hierbey nicht darauf an, ob sich viel oder wenig von den Cylindern auflöse, sondern man hat nur dafür Sorge zu tragen, daß das Auflösungsmittel gleich stark ist, und bey einerley Grade der Wärme in gleichen Zeiten auf gleiche Flächen würkt.(67)

Trotz dieser sehr genauen und detaillierten Beschreibung hat Wenzel diese Versuche offenbar nie selbst ausgeführt. Im praktischen Teil seines Buchs berichtete er von einer ganz anderen Art der Untersuchung, nämlich der Bestimmung von Sättigungsmengen. Es fand sich in der Folgezeit auch kein Nachfolger, der die Idee aufgegriffen und in die Tat umgesetzt hätte. Sie wurde jedoch neben Guyton de Morveau noch von einer Reihe anderer Autoren - mit einer Ausnahme - kritisch diskutiert. Johann Christian Wiegleb (1732-1800) stimmte Wenzels Vorschlag uneingeschränkt zu (68). Er befürwortete die Idee nicht nur als eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Affinitäten, sondern wollte darüber hinaus die aus den Affinitätstabellen bekannte Ordnung nach der Geschwindigkeitsmethode korrigiert wissen. Gerade dieser Punkt lieferte den anderen Autoren aber das nach wie vor zentrale Argument zur Ablehnung der Geschwindigkeitsmethode. Es wurde von Richard Kirwan (1733-1812), Guyton de Morveau und Antoine de Fourcroy (1755-1809) gegen Wenzel vorgebracht (69). Fourcroys deutscher Übersetzer und Kommentator Heinrich Friedrich Link (1767-1851) erklärte kurz und bündig: "Nach Wenzel steht die Schnelligkeit der Verbindung mit der Verwandtschaft in geradem Verhältnisse, welches wie der V[erfasser] erinnert, falsch ist"(70).

Ferner kritisierte man, daß Wenzel seinen Vorschlag nicht selbst in die Tat umgesetzt habe (Kirwan) und die nur sehr beschränkte Anwendbarkeit des Verfahrens, die etwa keine Untersuchung der Verbindung zweier Salze zuließ (Guyton de Morveau). Dieser Reaktionstyp beanspruchte jedoch zunehmend das Interesse der Chemiker, die ihn als Fall sogenannter "doppelter" Affinitäten auffaßten. Faktisch wurden die Metalle, die Säuren und Basen als einfache Stoffe gehandhabt, während die Salze als daraus additiv zusammengesetzte Verbindungen verstanden wurden (71).

Die Diskussionen um die statische und dynamische Interpretation des empirischen Affinitätsbegriffs zeigen, daß sich aus theoretischen Gründen keine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Ansicht treffen ließ. Sie wurden denn auch beide vertreten. Doch war bekannt, daß die dynamische Interpretation in einigen Fällen zu einer anderen Affinitätsordnung geführt hätte als die statische. Letztere konnte sich aber auf die Autorität der Geoffroyschen Tabelle und eine daran anschließende Forschungstradition berufen. Die erwartete Diskrepanz zur allgemein akzeptierten Affinitätsordnung lieferte deshalb die gängigste Begründung für eine Ablehnung des dynamischen Affinitätsbegriffs. Daneben standen einer systematischen Anwendung der Geschwindigkeitsmethode gravierende experimenteltechnische Hindernisse entgegen. Tatsächlich wäre sie im wesentlichen auf die von Wenzel vorgeschlagene Anordnung beschränkt geblieben, da bereits die von Homberg verwendeten festen Alkalien nicht in der erforderlichen reproduzierbaren Form hätten zubereitet werden

können. Geschwindigkeitsuntersuchungen waren aber nur als quantitativ geführte Untersuchungen wirklich sinnvoll, da sie sonst keine vergleichbaren Ergebnisse erzielt hätten. Eine qualitative Einteilung wie sie Homberg vorgenommen hatte, konnte keinesfalls ausreichen. Darüber hinaus stützten sich die Affinitätstafeln nicht auf Auflösungs-, sondern auf Fällungsreaktionen, die sich mit der allein zur Verfügung stehenden einfachen Methode des Auswiegens nicht hätten untersuchen lassen und die zudem häufig sehr schnell verlaufen. Die Geschwindigkeitsmethode hätte somit einen großen Teil der von den Affinitätstabellen erfaßten stofflichen Beziehungen nicht abdecken können.

Ob die Affinität letztlich einer chemischen Statik oder einer chemischen Dynamik zuzurechnen sei, blieb im 18. Jahrhundert umstritten. Die mehrheitliche Entscheidung für die statische Methode der Verdrängungs- und Fällungsreaktionen, die die Affinitätsbeziehungen aus dem Ergebnis einer Reaktion erschloß, muß letzten Endes ihrer besseren praktischen Handhabbarkeit zugeschrieben werden.

Berthollets Kritik des Affinitätsprogramms: Zeitdauer als äußere Bedingung

Die Affinitätstafeln beruhten auf der Annahme stoffspezifischer konstanter Beziehungen, die man sich im Rahmen der überwiegend vom Newtonianismus geprägten Affinitätstheorien des späten 18. Jahrhunderts meist als interkorpuskulare Anziehungskräfte vorstellte. Diese Kräfte sollten Verlauf und Ergebnis einer chemischen Umsetzung im wesentlichen bestimmen. Es war zwar bekannt, daß die äußeren Bedingungen für das Ergebnis eine gewisse Rolle spielten, und man versuchte, dem mit der Aufstellung getrennter Tabellen für den "nassen" und "trockenen" Weg Rechnung zu tragen, hielt aber trotzdem an der Idee der Affinitätenkonstanz fest. So behauptete Torbern Bergman, der die Methode der getrennten Tabellen eingeführt hatte, die Affinitätsbeziehungen des "nassen" Weges, d.h. der Reaktionen in wäßriger Lösung, seien die wahren, und die Abweichungen der Schmelzflußreaktionen darauf zurückzuführen, daß unter den höheren Temperaturen flüchtige Stoffe aus dem System entwichen und deshalb nicht zur Reaktion gelangen könnten (72).

Claude Louis Berthollet (1748-1822) zog nun den Grundsatz der Affinitätenkonstanz radikal in Zweifel. In der von ihm im Gegenzug formulierten dynamischen Theorie kam der Zeitdauer chemischer Prozesse eine neue, vom Affinitätsproblem ganz unabhängige Bedeutung zu. Ausgangspunkte seiner Kritik waren praktische Erfahrungen, die er im Zusammenhang mit der Gewinnung zweier wichtiger Grundchemikalien machte. Es handelte sich zum

einen um Salpeter, den Hauptbestandteil von Schwarzpulver und zum andern um Soda, das man zur Herstellung von Glas, Seife und in der Textilbearbeitung in steigendem Maße benötigte. Während der Französischen Revolution war Berthollet u.a. beauftragt worden, das Sammeln von Salpeter zu überwachen. Dieses Sammeln geschah so, daß man die Wände von Kellern und Tierställen abkratzte und dieses Material anschließend mit Wasser auslaugte. Dabei berichteten ihm die Arbeiter, daß mit steigender Salzkonzentration des Wassers immer weniger Salpeter in Lösung ging, sich durch Zugabe von frischem Wasser das Problem aber beheben ließ (73).

Im Januar 1799, während seiner Teilnahme an Napoleons Ägypten-Feldzug besuchte Berthollet die in der Nähe von Kairo gelegenen Natronseen. Einer dieser Seen enthielt große Mengen an Soda, und er sollte prüfen, ob ein Abbau möglich sei (74). Er nahm dies zum Anlaß, die Sodabildung eingehend zu studieren: Tatsächlich bildete es sich durch Einwirkung konzentrierten Salzwassers auf den kalkhaltigen Sand am Untergrund des Sees und kristallisierte anschließend als Kruste an den Schilfstengeln des Seeufers aus (75). Dieselbe Umsetzung von Kalk und Kochsalz hatte im Labor nur äußerst geringe Ausbeuten an Soda geliefert. Auch widersprach sie den gängigen Affinitätsserien. Berthollet erklärte das unerwartete Ergebnis mit den besonderen Massenverhältnissen der Salze. Die Einwirkung einer großen Menge gelösten Meersalzes auf eine relativ kleine Menge gelösten Kalkes führte zur Umkehrung der üblichen Richtung. Es gelang ihm, diesen Effekt in einer Reihe von Laborversuchen zu bestätigen (76). Er folgerte, die Idee der Affinitätenkonstanz könne nicht länger aufrechterhalten werden. Affinitäten seien keine absoluten Kräfte, durch die ein Stoff vollständig aus einer Verbindung verdrängt werde. Statt dessen schlug er die Annahme eines Kräftegleichgewichts vor. Chemische Prozesse verlaufen demnach nicht vollständig, sondern nur bis zum Erreichen eines Gleichgewichts. Dieses Gleichgewicht sollte nicht ausschließlich von den Affinitäts-, sondern auch und vor allem von den Mengenverhältnissen der eingesetzten Substanzen abhängen (77). Das Ergebnis eines chemischen Vorgangs sagte also nach Berthollet nicht unbedingt etwas über die chemischen Verwandtschaften aus. Vielmehr war es als Resultat der chemischen Wirksamkeit anzusehen, die sich ihrerseits aus einer Vielzahl von Kräften konstituierte. Hierzu zählten die Wirkung des Lösungsmittels, die Cohäsionskraft, die sog. Elasticität, d.h. die Flüchtigkeit der Reagenzien, und ihre "Schwere" - darunter verstand Berthollet empirische Größen wie Dichte und Löslichkeit (78). Faktisch ersetzte er damit den empirischen Affinitätsbegriff durch den der chemischen Wirksamkeit ("action chimique"). Der Affinität kam nur in korpuskulartheoretischer Perspektive noch eine eigentliche Bedeutung zu, wobei sich Berthollet in diesem Punkt in die newtonianische Tradition stellte, wenn er sie als interpartikuläre Anziehungskraft dachte (79). Eine so verstandene

Affinität ließ sich konsequenterweise nicht mit den klassischen Affinitätstabellen bestimmen, die er als auf falschen Voraussetzungen beruhend verwarf.

Man wird es bedauern, dass wir die Hoffnung aufgeben müssen, die chemische Kraft der Körper, ohne Rücksicht auf die Umstände, wodurch sie modificirt wird, zu messen: aber man wird sich bald überzeugen, dass die Verwandtschaftstafeln nichts als ziemlich unfruchtbare Register gewisser Thatsachen sind, welche den Nachtheil bringen, dass sie die Aufmerksamkeit von fruchtbareren Ideen abziehen, durch deren Hülfe man einen grossen Theil der chemischen Erscheinungen vorhersehen (...) kann.(80)

Diese fruchtbarere Idee bestand in der Beachtung der die chemischen Vorgänge beeinflussenden Umstände und als ein solcher kam der Zeit nun von experimenteller Seite her neue Bedeutung zu. Es sind im wesentlichen drei Gesichtspunkte, unter denen Berthollet die Zeitabhängigkeit chemischer Prozesse erörterte, nämlich 1. die Veränderung der Massenverhältnisse der Stoffe in einem chemischen System im Verlaufe der Zeit, 2. die quantitative und qualitative Abhängigkeit des Ergebnisses von der Zeit und 3. das Nachlassen der Geschwindigkeit einer Umsetzung mit der Zeit.

Berthollet hatte den empirischen Affinitätsbegriff durch den der chemischen Wirksamkeit ersetzt. Es waren demnach die Äußerungen der chemischen Wirksamkeit, nicht der Affinität, die man bei chemischen Untersuchungen beobachten konnte. Diese begriffliche Änderung bot ihm einen neuen Zugang zum Verständnis des zeitlichen Verlaufs von Reaktionen, insbesondere durch den Umstand, daß er die chemische Wirksamkeit als abhängig von der Stoffmenge ansah. Da im Verlauf eines chemischen Prozesses die Mengenverhältnisse der beteiligten Substanzen verändert werden, ändert sich auch deren chemische Wirksamkeit. Berthollet beschrieb dies als eine fortschreitende Sättigung. In diesem Zusammenhang fanden seine Erfahrungen mit der Salpeterextraktion eine theoretische Erklärung:

Aus den bisherigen Erfahrungen ergibt sich die Folgerung, dass die Wirksamkeit eines Stoffes auf eine Verbindung in eben dem Maasse abnimmt, in welchem sich derselbe der Sättigung nähert: denn man kann alsdann diesen Stoff betrachten als zusammengesetzt aus einem Theil, der schon zur Sättigung gelangt ist, und einem anderen, der noch frei ist. Der erste ist als müßig anzusehen, der andere fährt fort auf den Rest der Verbindung zu wirken, nimmt aber in dem Maasse ab, in welchem die Sättigung zunimmt: im Gegentheil wächst die Wirksamkeit des ausgeschiedenen Stoffes in dem Maasse, in welchem seine Menge zunimmt; die Menge des wirkenden Stoffes wird also auf dieser Seite immer grösser. Die Wirkung dauert fort, bis diese beiden entgegengesetzten Kräfte zu dem Zustand des Gleichgewichts gelangt sind.(81)

Eine solche Deutung des zeitlichen Verlaufs als Einstellen eines Gleichgewichtszustandes, der dann eintritt, wenn die chemischen Wirksamkeiten von Hin- und Rückreaktion sich die Waage halten, führte unmittelbar zur der Frage, wann denn dieser Zustand als erreicht angesehen werden konnte. Die Zeitdauer wurde damit zu einer wichtigen Größe beim chemischen Arbeiten, da das, was als Ergebnis eines chemischen Prozesses betrachtet werden konnte, ganz wesentlich von ihr abhing. Berthollet fragte schließlich, ob chemische Vorgänge überhaupt je zu Ende gehen oder ob nicht alle Stoffe in mehr oder weniger rascher Veränderung begriffen sind. In zweierlei Hinsicht mußten nach diesen Überlegungen zeitabhängige Untersuchungen methodisch sinnvoll erscheinen: Das Resultat konnte erstens quantitativ von der Zeit abhängen, insofern die Einstellung des Gleichgewichtszustandes Zeit erforderte; es konnte aber auch qualitativ von der Zeit abhängen, wenn eine sukzessive Abfolge verschieden schneller Reaktionen zu Verbindungen führte, die zunächst nicht zu erwarten waren (82).

Die Äußerungen der chemischen Wirksamkeit sind bald schneller bald langsamer, und dieser Umstand hat oft einen großen Einfluß auf die Resultate (...) Verbindungen, die in ihren Verhältnismengen unveränderlich scheinen, zerstören sich durch langsamere Wirksamkeit, als bei ihrem Entstehen Statt gefunden hat: andere Verhältnismengen treten ein und machen wieder ihrerseits neuen Verbindungen Platz. Dadurch zieht man aus einer Beobachtung, je nachdem man sie zu einem anderen Zeitpunkte gemacht hat, ungleiche Folgerungen: man nimmt etwas für das letzte Resultat der chemischen Wirksamkeit an, was nur vor andern aber übersehenen Veränderungen vorhergeht, und man setzt einen Zustand, der doch vorübergehend ist, auf die Rechnung der Wahlverwandschaft.(83)

Im 18. Jahrhundert hatte man die Zeitdauer chemischer Veränderungen als Schnelligkeit oder Leichtigkeit der Verbindungsbildung begriffen oder mit auffälligen Phänomenen wie der Efferveszenz in Verbindung gebracht. Dabei differenzierte man nicht zwischen Geschwindigkeit und Zeitdauer im ganzen. Bei Berthollet finden wir zum ersten Mal die Beobachtung der Ungleichförmigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten deutlich formuliert. Von Bedeutung ist, daß er eine direkte Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und chemischer Wirksamkeit herstellte.

Man kann zuförderst bemerken, daß die chemische Wirksamkeit alle übrigen Umstände bei Seite gesetzt, weit langsamer wird, wenn sie schwach, als wenn sie lebhaft ist; und da die Wirksamkeit einer Substanz in eben dem Maaße nachläßt, wie ihre Sättigung fort schreitet, so kann sie die letzten Grade der Sättigung nur in einem viel längeren Zeitraum durchlaufen, als den sie vorher bedurft hat, um bis dahin zu gelangen.(84)

Da die chemische Wirksamkeit bei ansonsten unveränderten Bedingungen im wesentlichen von der Reagenzmenge abhängt, hat er an dieser Stelle qualitativ das Prinzip der späteren Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen erfaßt, wie man sie in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts zu formulieren begann. Eine Reaktion verläuft nicht gleichmäßig schnell, sondern verzögert sich in ihrem Verlauf.

Mit seiner Kritik am Konzept der Affinitätenkonstanz als der entscheidenden theoretischen Voraussetzung der Affinitätstabellen hatte Berthollet der forschungsleitenden Idee, ein chemisches System auf der Grundlage quantitativ bestimmter Affinitätsbeziehungen zu errichten, praktisch den Boden entzogen. Er hatte den empirischen Affinitätsbegriff relativiert und eine Messung von Verwandtschaftskräften für unmöglich erklärt. Es hat nach ihm denn auch kein Chemiker von Rang noch einmal den Versuch unternommen, eine Affinitätstabelle im klassischen Sinn aufzustellen (85). Seine Schriften wurden von den Zeitgenossen als revolutionär eingestuft und zwiespältig beurteilt. So wurde bemerkt, daß seit Berthollet in bezug auf die Stärke von Affinitäten völlige Ungewißheit herrsche. Es sei ihm zwar gelungen, veraltete Anschauungen zu überwinden, nicht aber seine eigenen in überzeugender Weise an deren Stelle zu setzen (86).

Es bleibt festzuhalten, daß er das Phänomen der Reaktionszeit unabhängig vom Affinitätsproblem diskutierte. Die Zeit gewann bei ihm die Bedeutung einer äußeren Bedingung, und seine Überlegungen hierzu warfen drei konkrete Fragestellungen für eine empirische Untersuchung von Reaktionsverläufen auf: das Einstellen des chemischen Gleichgewichts, die Möglichkeit der Bildung verschiedener Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Zeit und die Frage nach einem Geschwindigkeitsgesetz.

Zusammenfassung:

Mit der Herausbildung eines Verständnisses chemischer Prozesse als natürlich ablaufender stofflicher Veränderungen verursacht durch gegenseitige Einwirkung von Substanzen unter Bildung neuer Substanzen erlangte der alte Begriff der Affinität eine neue Bedeutung und theoretische Wichtigkeit. Man wußte, daß sich Stoffe nicht beliebig miteinander umsetzen ließen, sondern sich selektiv verhielten. Diese selektiven stofflichen Beziehungen oder Affinitäten festzustellen und in ein System zu bringen, wurde zum zentralen Anliegen der theoretisch ausgerichteten Chemie des 18. Jahrhunderts. Dabei brachte man die chemische Affinität mit zwei verschiedenen chemischen Phänomenen in

Verbindung, einerseits mit der Festigkeit oder Stabilität einer Verbindung, andererseits mit der Schnelligkeit und Leichtigkeit und damit auch der Zeitdauer der Verbindungsbildung. Eine Entscheidung für die statische oder dynamische Methode der Affinitätsbestimmung ließ sich aus theoretischen Gründen nicht treffen. Die Mehrzahl der Chemiker bevorzugte jedoch die statische Methode. Sie konnte sich nicht nur auf die Autorität der von Geoffroy begründeten Forschungstradition der Affinitätstabellen stützen, sondern ließ sich auch auf eine größere Zahl chemischer Vorgänge anwenden als die Geschwindigkeitsmethode. Wenzels Vorschlag, die Geschwindigkeitsmethode dennoch zu einer quantitativen Bestimmung von Affinitäten einzusetzen, stieß nicht zuletzt deswegen auf Ablehnung, weil die zu erwartenden Ergebnisse der Affinitätsordnung der Tabellen widersprachen.

Die Zeitdauer von Reaktionen war im 18. Jahrhundert auch immer wieder auf korpuskulartheoretischer Ebene reflektiert worden. Homberg, Stahl und Wenzel hatten Reaktionsmodelle beschrieben, die die Reaktionszeit aus der Komplexität korpuskularer Mechanismen erklärte. Diese Modelle enthielten jedoch keine Größen, die in irgendeiner Weise einem Experiment zugänglich gewesen wären. Sie blieben spekulativ.

Mit seiner Fundamentalkritik an der Idee der Affinitätenkonstanz und dem empirischen Affinitätsbegriff eröffnete Berthollet einen neuen Zugang zum Phänomen der Reaktionszeit, indem er die Zeit als eine äußere Bedingung auffaßte und aus ihrem affinitätstheoretischen Hintergrund löste. Es ist bemerkenswert, daß Berthollet, obwohl er auf eine korpuskulartheoretische Interpretation chemischer Prozesse verzichtete, Hinweise auf eine empirische Untersuchung von Reaktionsverläufen gab, die sich der Möglichkeit einer Aufklärung von Reaktionsmechanismen auf einer ersten Stufe annäherten: Abhängig von der Zeit können im Verlauf eines chemischen Prozesses verschiedene Verbindungen gebildet werden, so daß er im ganzen eine Abfolge einzelner und verschieden schneller Reaktionen sein kann. Die Methode, solche vorübergehend auftretenden Verbindungen zu analysieren und zu identifizieren, bot später eine erste Möglichkeit Reaktionsverläufe zu klären.

Abstract

During the 18th century chemists started to regard chemical changes as being caused by an interaction of substances that followed certain laws. This was in contrast to an older operational view of substantial changes. A systematic study of these laws and the quest for the nature of the chemical affinities developed into one of their main areas of concern. The 18th century was the high point of affinity theories and tables. The problem was approached from different directions. On the one hand chemists tried to use corpuscular theories to explain the specific tendencies of substances to undergo chemical transformations. On the other hand they tried to record the relations of affinities among the substances empirically and make them the unit of measurement in a first system of chemistry. In this connection the question was raised which chemical phenomenon did in fact represent the chemical affinities. Several propositions were suggested, among them using the vividness and velocity of reactions as a measure of affinity. Yet, this method was finally abandoned as well as the method of the affinity tables created by Étienne Geoffroy and first published by him in 1718. Claude Louis Berthollet's critique resulted in a new view: The duration of a reaction was not understood as representative of the forces of affinity at a macroscopic level but as an external condition of chemical processes.

- 1 Vgl. George Farrer Rodwell (Hrsg.), *A Dictionary of Science*, (London 1871): "Reaction, Chemical (Re, again; and ago, actum, to put in motion) The mutual action of chemical agents on each other." Die früheste Definition fand sich bei Antoine-Jacques-Louis Jourdan, *Dictionnaire raisonné, étymologique, synonymique et polyglotte, des termes usités dans les sciences naturelles* (Paris 1834): "Réaction; (...) En chimie, on nomme réaction, la manifestation des caractères distinctif d'un corps provoquée par l'action d'un autre corps." Vgl. Art. Reaktionen; in: J. Falbe, M. Reglitz (Hrsg.), *Römp. Chemie-Lexikon*, (Stuttgart 1992), Bd. 5.: "Reaktionen: In der Chemie Sammelbezeichnung für alle zu stofflichen Umwandlungen führenden Wechselwirkungen zwischen chemischen Elementen u./od. Verb., d.h. auf mikroskopischer Ebene zwischen Molekülen u./od. Atomen (...)."
- 2 Ebenda.
- 3 Vgl. Bernhard Dietrich Haage, *Alchemie im Mittelalter* (Zürich 1996), S. 15-18. Bei Geber latinus heißt es: "Denn nicht in der Vielheit der Dinge besteht unsere Kunst: es gibt nur *einen* Stein, *eine* Medizin, auf denen das Magisterium [d.h. die Meisterschaft] beruht." Ernst Darmstädter, *Die Alchemie des Geber* (Berlin 1922, Neudr. Walluf-

- Nendeln 1978), S. 22. Der Lapis als Mittel zur Metallveredlung wurde auch als Mittel zur "Gesundung" von Metallen und später auch des Menschen verstanden und von Geber latinus stets als "Medizin" bezeichnet.
- 4 Vgl. hierzu Allen Debus, *The Chemical Philosophy. Paracelsian Science and Medicine in the Sixteenth and Seventeenth Centuries*, 2Bde. (New York 1977).
 - 5 Johann Joachim Becher, *Chymisches Laboratorium oder Unter-erdische Naturkündigung* (Frankfurt 1680).
 - 6 Vgl. William R. Newman, "The Corpuscular Transmutational Theory of Eirenaeus Philalethes" in: Piyo Rattansi, Antonio Clericuzio (Hrsg.), *Alchemy and Chemistry in the 16th and 17th Centuries* (Dordrecht 1994), S. 161-182.
 - 7 "I look upon amity and enmity, as affections of intelligent beings, and I have not yet found it explained by any, how these appetites can be placed in bodies inanimate and devoid of knowledge, or so much as sense. And I elsewhere endeavour to show, that what is called sympathy and antipathy between such bodies does, in great part, depend upon the actings of our own intellect, which supposing in everybody an innate appetite to preserve itself both in a defensive and offensive way, inclines us to conclude, that the body, which, though designless, destroys or impairs the state or texture of another body, has an enmity to it, though perhaps a slight mechanical change may make bodies, that seem extremely hostile, seem to agree very well and co-operate to the production of the same effects." Robert Boyle, *Works*, hrsg. v. Thomas Birch, London ²1772, Bd. IV S. 289; zit. nach: Alistair Duncan, *Laws and Order in Eighteenth-Century Chemistry* (Oxford 1996), S. 37-38.
 - 8 Marie Boas, "The Establishment of the Mechanical Philosophy" in: *Osiris* 10 (1952), S. 412-541; hier: S. 469-484. Dies., *Robert Boyle on Natural Philosophy. An Essay with Selections from His Writings* (Bloomington 1965), S. 249-250. Alistair Duncan (Anm. 7), S. 37-39.
 - 9 Vgl. Christoph Meinel, "Das letzte Blatt im Buch der Natur. Die Wirklichkeit der Atome und die Antinomie der Anschauung in den Korpuskulartheorien der frühen Neuzeit" in: *Studia Leibnitiana* 20 (1988), S. 1-18; hier: S. 4. Ders., "Early Seventeenth-Century Atomism. Theory, Epistemology, and the Insufficiency of Experiment" in: *Isis* 79 (1988), S. 68-103, hier: S. 91-92.
 - 10 Isabelle Stengers, "Die dopsinnige Affinität: Der Newtonsche Traum der Chemie im achtzehnten Jahrhundert" in: Michel Serres (Hrsg.), *Elemente einer Geschichte der Wissenschaften* (Frankfurt 1994), S. 527-567, hier: S. 550-551.
 - 11 Robert P. Multhauf, *The Origins of Chemistry* (London 1966), S. 300.
 - 12 Ursula Klein, *Verbindung und Affinität. Die Grundlegung der neuzeitlichen Chemie an der Wende vom 17. zum 18. Jahrhundert* (Basel 1994), S. 196. Bei den verwendeten Alkalien handelte es sich ausschließlich um Carbonate, die bei der Umsetzung mit Säuren Kohlendioxid entwickeln.
 - 13 Wilhelm Homberg, "Essays de chimie. Des principes de la Chimie en general" in: *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences* (1702), 33-53; dt. Übers.: "Versuch einer Chymie" in: *Der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Paris Anatomische, Chymische und Botanische Abhandlungen* (1702) (Breslau 1750), Zweyter Theil, S. 94-116, hier: S. 103. Zu Lémerys Theorie vgl. Hélène Metzger, *Les doctrines chimiques en France au début du XVII^e à la fin du XVIII^e siècle* (Paris 1923), S. 296-297.

- 14 Wilhelm Homberg, "Observations sur la quantité d'acides absorbés par les alcalis terreux" in: *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences* (1700), S. 64-71; dt. Übers.: "Observation, wie viel Saures durch die irdischen Alkali verzehret werden könne" in: *Der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Paris Anatomische, Chymische und Botanische Abhandlungen (1700)* (Breßlau 1749), S. 420-427, hier: S. 420.
- 15 Marie Boas zählte diese Arbeit wegen ihres quantitativen Ansatzes zu Hombergs wichtigsten. Vgl. Marie Boas, "Homberg, Wilhelm" in: *DSB*, Bd. VI, S. 477-78.
- 16 Vgl. Ursula Klein (Anm. 12), S. 231-232.
- 17 Wilhelm Homberg, "Observation von der Vielheit der flüchtigen sauren Salze, die in unterschiedenen sauren Geistern stecken" in: *Der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Paris Anatomische, Chymische und Botanische Abhandlungen (1699)* (Breßlau 1749), S. 238-245.
- 18 Ders., (Anm. 14), S. 424.
- 19 Ebenda, S. 424. Einen Zusammenhang zwischen Wärmeentwicklung und Geschwindigkeit stellte auch Newton her: "Wo die Auflösung langsam erfolgt, erzeugt sie ein schwaches Wallen und mässige Wärme, wo sie rasch vor sich geht, bewirkt sie stärkeres Aufbrausen mit grösserer Hitze, wo sie mit einem Male plötzlich erfolgt, geht das Aufbrausen in eine plötzliche und heftige Explosion über, und die Hitze gleicht der von Feuer und Flamme." Isaac Newton, "Optik oder Abhandlung über Spiegelungen, Brechungen, Beugungen und Farben des Lichts" in: *Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften* Nr. 96 und 97 (Leipzig 1898, Neudr. Braunschweig 1983), S. 251.
- 20 Wilhelm Homberg (Anm. 14), S. 423.
- 21 Vgl. hierzu: Frederic Holmes, *Eighteenth-Century Chemistry as an Investigative Enterprise* (Berkeley 1989), S. 10-13, 33-35.
- 22 Etienne François Geoffroy, "Des différens rapports observés en Chymie entre différentes substances" in: *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences* (1718), 202-212.
- 23 Einen Überblick über die Diskussionen geben Frederic Holmes (Anm. 21), S. 39 und Ursula Klein (Anm. 12), S. 16-21. Nicht geringen Einfluß dürfte der Standpunkt Arnold Thackrays entfaltet haben, der Geoffroy in seinem vielbeachteten Buch in die newtonianische Strömung einordnete. Vgl. Arnold Thackray, *Atoms and Powers* (London 1970), S. 90-95. In jüngster Zeit hat Isabelle Stengers sich unter Verweis auf Fontenelles Éloge auf Geoffroy dieser Deutung angeschlossen. Vgl. Isabelle Stengers (Anm. 10), S. 534-536.
- 24 Alistair Duncan (Anm. 7), S. 48.
- 25 Isaac Newton (Anm. 19), S. 248-249: "Besitzen nicht die kleinen Partikeln der Körper gewissen Kräfte [Powers, Virtues or Forces], durch welche sie in die Ferne hin nicht nur auf die Lichtstrahlen einwirken, um sie zu reflectiren, zu brechen und zu beugen, sondern auch gegenseitig aufeinander, wodurch sie einen großen Theil der Naturerscheinungen hervorbringen? Denn es ist bekannt, dass die Körper durch die Anziehungen der Gravitation, des Magnetismus und der Elektrizität auf einander einwirken. Diese Beispiele, die uns Wesen und Lauf der Natur zeigen, machen es wahrscheinlich, dass es ausser den genannten noch andere anziehende Kräfte geben mag, denn die Natur behauptet immer Gleichförmigkeit und Übereinstimmung mit sich selbst. Wie diese Anziehungen bewerkstelligt werden mögen, will ich hier aber gar nicht untersuchen."
- 26 Michelle Goupil, *Du flou au clair? Histoire de l'affinité chimique* (Paris 1991), S. 114-115.

- 27 Isaac Newton (Anm. 19), S. 252. Die Überlegenheit seines Konzepts der Anziehungskräfte gegenüber dem Argument der Teilchenformen demonstrierte Newton am folgenden Beispiel (Ebenda, S. 253): "Wenn Scheidewasser Silber löst, aber nicht Gold, und Königswasser Gold auflöst, aber nicht Silber: kann man da nicht sagen, Scheidewasser sei fein genug, Gold ebenso wie Silber zu durchdringen, besitze aber nicht die Attraktionskraft zum Eindringen, und Königswasser sei fein genug, Silber ebenso gut wie Gold zu durchdringen, besitze aber nicht die Kraft dort einzudringen? Denn Königswasser ist nichts anderes, als Scheidewasser, mit etwas Salzsäure oder Ammoniak [richtiger: Chlorammonium] vermischt."
- 28 Arnold Thackray, "Quantified Chemistry - the Newtonian Dream" in: D.S.L. Cardwell (Hrsg.), *John Dalton and the Progress of Science* (Manchester 1968), S. 92-108.
- 29 Vgl. hierzu: Ders. (Anm. 23).
- 30 Etienne François Geoffroy (Anm. 22), S. 202.
- 31 Ebenda.
- 32 Ebenda, S. 208: "Comme cet acide du Sel marin a plus de convenance avec le Mercure que l'acide nitreux, il force cet acide d'abandonner le Mercure."
- 33 Eine detaillierte Analyse der Tabelle gibt Ursula Klein (Anm. 12), S. 16-31; Dies., "Die Anfänge der neuzeitlichen Chemie in der Pharmazie und Metallurgie. Zu E.F. Geoffroys Tabelle der stofflichen Beziehungen" in: *NTM* 3 (1995), S. 167-191.
- 34 Etienne François Geoffroy (Anm. 22), S. 203.
- 35 Über die Geschichte der Affinitätstabellen im 18. Jahrhundert vgl. Alistair Duncan, "Some theoretical Aspects of Eighteenth-Century Tables of Affinity" Part I and II in: *Annals of Science* 18 (1962), 177-194 u. 217-232; Ders. (Anm. 7), S. 110-176.
- 36 Gabriel François Venel, "Rapport ou Affinité" in: *Encyclopédie, ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, Bd. XIII, Neuchâtel 1765 [Neudr. Stuttgart 1966], S. 797: "Rapport ou Affinité, ... les Chimistes entendent par ces mots l'aptitude de certaines substances à s'unir chimiquement à certaines autres substances. Par exemple, ils disent de l'acide & de l'alcali, qui sont capables de contracter l'union chimique, qu'ils ont entr'eux du rapport ou de l'affinité."
- 37 Christoph Meinel (Anm. 9, *Isis*), S. 102-103.
- 38 vgl. Martin Carrier, "Zum korpuskularen Aufbau der Materie bei Stahl und Newton" in: *Sudhoffs Archiv* 70 (1986), S. 1-17.
Carrier behandelt Stahls Korpuskulartheorie eher unter systematischem als historischem Blickwinkel. Insbesondere geht es ihm um den Nachweis von Parallelen zwischen Stahls Idee eines - von Carrier so bezeichneten - "Oligomoleküls" (eines Korpuskels, das sich aus einer verhältnismäßig kleinen Anzahl von Atomen konstituiert) und der Daltonschen Atomtheorie. Da er die fundamentale Differenz im chemischen Elementbegriff der beiden Autoren außer acht läßt, gelangt er allerdings kaum zu einer aussagekräftigen Schlussfolgerung.
- 39 Georg Ernst Stahl, *Einleitung zur Grund-Mixtion Derer Unterirrdischen mineralischen und metallischen Körper* (Leipzig ²1744), S. 20. Vgl. Aristoteles, *Über Entstehen und Vergehen*, hrsg. von Karl Prantl; Aristoteles, Werke Bd. 2 (Leipzig 1857, Neudr. Aalen 1978), S. 373-375.
- 40 Georg Ernst Stahl (Anm. 39), S. 14.
- 41 Ebenda, S. 16. Vgl. René Descartes, *Die Prinzipien der Philosophie*, übers. u. erl. von Artur Buchenau (Darmstadt ⁷1965, ⁴1922), III. Teil, Kap. 48-50.

- 42 "Gleichwie aber ... dieselben Corpuscula, welche der Zahl und Sorte nach absolut ein einziges ausmachen, eo ipso der Quantität nach nothwendig kleiner seyn müssen als andere Corpuscula aus der Zahl von vielen, und deren Verwicklung unter einander bestehen; Also ist vernünfftig, daß die Körper, welche man zum Instrument brauchet die allerkleinsten Particulchen zu erwischen, und aus ihrer Verbindung unter einander zu verstöhren, nothwendig auch sehr subtil seyn müssen." Georg Ernst Stahl (Anm. 39), S. 17.
- 43 Vgl. Anneliese Maier, *An der Grenze von Scholastik und Naturwissenschaft* (Rom 1952), S. 18-22.
- 44 Georg Ernst Stahl (Anm. 39), S. 31-32.
- 45 Ebenda, S. 9. Hélène Metzger, *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique* (Paris 1930), S. 122.
- 46 Georg Ernst Stahl (Anm. 39), S. 28.
- 47 Gabriel François Venel, "Mixte & Mixtion" in: *Encyclopédie, ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, Bd. X, Neufchastel 1765 [Neudr. Stuttgart 1966], S. 586: "L'acte de la mixtion est soudain & momentané: *mixtio fit in instanti*, dit Stahl, dans son specimen Becherianum." Vgl. Martin Carrier, "Die begriffliche Entwicklung der Affinitätstheorie im 18. Jahrhundert. Newtons Traum - und was daraus wurde" in: *Archive for the History of Exact Sciences* 36 (1986), S. 327-389.
- 48 Gabriel François Venel (Anm. 47), S. 585: "Les mixtes ou corps chimiques composés, sont formés par l'union de principes divers, d'eau et d'air, de terre et de feu, d'acide et d'alcali etc; ils different essentiellement en cela des aggregés, aggregats, ou molecules que sont formées par l'union des substances pareilles ou homogenes."
- 49 Ebenda, S. 586: "En effet, dès que la mixtion s'opère par une force inhérente, ou toujours subsistante dans les corps; dès que des corps se trouvent placés dans la sphere d'activité de cette force (cette sphere étant sur-tout circonscrite das les termes de la plus grande vicinité possible, peut-être au contact), & dès que tous les obstacles sont écartés ou vaincus, la mixtion doit arriver dans un instant, par un acte simple, dans lequel on ne sauroit concevoir de la durée; en un mot, être très-voisin, ou se toucher, est la même chose dans ce cas, que subir la mixtion."
- 50 Ders., "Chymie" in: *Encyclopédie, ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, Bd. III, Neufchastel 1765 [Neudr. Stuttgart 1966], S. 409. Zur Chemie Venels vgl. insbesondere: Michelle Goupil (Anm. 26), S. 125-132. W.A. Smeaton, "Venel, Gabriel François" in: *DSB*, Bd. XIII, S. 602-604.
- 51 Gabriel François Venel (Anm. 50), S. 411-412.
- 52 Ebenda, S. 411.
- 53 Ders. (Anm. 36), S. 797
- 54 Pierre Joseph Macquer, *Dictionnaire de chymie* (Paris, Lacombe 1766); engl. Übers.: *A Dictionary of Chemistry. Containing the Theory and Practice of that Science* (London 1771).
- 55 Ebenda, S. 24: "Hence we ought to conclude, that we cannot positively determine that one body has no affinity with another body, because no means are known of uniting them. On the contrary, it appears certain that all natural bodies have a certain degree of affinity, and facility of uniting with each other, and a certain degree of adhesion when they are united, and consequently, that there are no combinations really and absolutely impossible."

- 56 Georg Ernst Stahl, *Zymotechnia Fundamentalis oder Allgemeine Grund-Erkännniß der Gährungs-Kunst* (Stettin und Leipzig 1748), S. 69.
- 57 Johann Juncker, *Éléments de Chimie suivant les principes de Beccher et de Stahl* (Paris 1757, lat. Ausg. Halle 1730), Bd. 2, S. 155; zit. nach: Hélène Metzger (Anm. 45), S. 140.
- 58 Ebenda, S. 142-146.
- 59 Georg Ernst Stahl (Anm. 56), S. 103: "Was denn dieses vor eine allereigentlichsste Ursache sey, krafft welcher das erdigte und wäbrichte Theilchen sich so fest mit einander verhängen können, daß sie die Mischung des Saltzes zum Vorschein bringen. Da denn, obgleich aus mechanisch=Physischen Gründen selbst mit Fug und Recht unterstellt werden könnte: daß die Zusammenwachsung, das Zusammengehen, die innigste Verknüpfung und Aneinanderhängung nichts anders sey, als eine solche Gleichförmigkeit verschiedener Körper, in Ansehung einer gewissen Seite ihrer Oberfläche."
- 60 Zur Biographie Wenzels vgl.: Lothar Dunsch, "Carl Friedrich Wenzels 'Lehre von der Verwandtschaft der Körper'" in: *Mitteilungsblatt der Chemischen Gesellschaft der DDR* 24 (1977), 259-262.
Ders., "Zur Biographie des Chemikers Carl Friedrich Wenzel (1747-1793)" in: *NTM* 18 (1981), 49-57.
J.R. Partington, *A History of Chemistry* 4 Bde. (London 1961-1970), Bd. III, S. 671-673.
Karl Hufbauer, *The Formation of the German Chemical Community (1720-1795)* (London 1982), S. 201.
J.F. Gmelin, *Geschichte der Chemie seit dem Wiederaufleben der Wissenschaften bis an das Ende des 18. Jahrhunderts* (Göttingen 1797-1799), Bd. III, S. 252 u. 572.
- 61 Carl Friedrich Wenzel, *Lehre von der Verwandtschaft der Körper* (Dresden 1777), S. 7.
- 62 Ebenda, S. 22.
- 63 Dies ist der Grundgedanke der Theorie George-Louis Leclerc Comte de Buffons (1707-1778), die in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts eine Reihe von Anhängern hatte. Zu seinem Kreis zählten u.a. die Chemiker Pierre Joseph Macquer und Louis Bernard Guyton de Morveau (1737-1816), in wissenschaftlicher Hinsicht auch Torbern Bergman (1735-1784) und nicht zu vergessen Voltaire (1694-1778). Vgl. hierzu insbesondere Arnold Thackray (Anm. 23).
Über Buffon als naturwissenschaftlichen Schriftsteller vgl. Wolf Lepenies, *Autoren und Wissenschaftler im 18. Jahrhundert* (München 1988), S. 63-89.
- 64 Carl Friedrich Wenzel (Anm. 61), S. 25-26.
- 65 Ebenda, S. 14.
- 66 Louis-Bernard Guyton de Morveau, "Affinité" in: *Encyclopédie Méthodique. Chymie, Pharmacie et Métallurgie*, Bd. 1 (Liège 1786), S. 535-613; hier: S. 576-578.
- 67 Carl Friedrich Wenzel, (Anm. 61), S. 28-29.
- 68 Johann Christian Wiegleb, "Revision der Grundlehren von der chemischen Verwandtschaft der Körper" in: *Acta Academiae Electoralis Moguntinae Scientiarum Utilium, quae Erfurti est* (Erfurt 1780), S. 9-24.
- 69 Richard Kirwan, *Physisch-chemische Schriften*, 6 Bde. (Berlin und Stettin 1783-1785) 1. Bd. 2. Teil, S. 97.
Louis-Bernard Guyton de Morveau (Anm. 66), S. 576-578.

- 70 Antoine François de Fourcroy, *Die Grundwahrheiten der neuern Chemie nach Fourcroy's Philosophie chimique*, herausgegeben mit vielen Zusätzen von Dr. H.F. Link, 2. Aufl. (Leipzig, Rostock, Berlin 1815), S. 26.
- 71 Ursula Klein (Anm. 12), S. 10-14.
Vgl. hierzu Torbern Bergman, *Opuscula physica et chemica*, Uppsala 1783; dt. Übers.: *Kleine physische und chemische Werke* (Frankfurt am Mayn, 1782-1785), 3 Bde., hier: Bd. 3.
- 72 Torbern Bergman (Anm. 71), S. 371-372.
Vgl. insbesondere die Arbeiten von Alistair Duncan (Anm. 8 und 36).
- 73 Frederic Holmes, "From Elective Affinities to Chemical Equilibria: Berthollets Law of Mass Action", *Chymia* 8 (1962), S. 105-145; hier: S. 109.
Isabelle Stengers, (Anm. 10), S. 555-556.
Zur Chemie Berthollets vgl. Martin Carrier, *Die begriffliche Entwicklung der Affinitätstheorie*, S. 368-389.
- 74 Michelle Goupil, *Le chimiste Claude Louis Berthollet. Sa vie - son œuvre* (Paris 1977), S. 145, 155-156.
- 75 Claude Louis Berthollet, *Recherches sur les lois de l'affinité*, Paris 1801; dt. Übers.: "Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft" in: *Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften* Nr. 74 (Leipzig 1896), S. 55-57.
- 76 Ebenda, S. 7-9.
- 77 Ebenda, S. 5.
- 78 Ebenda, S. 70-71.
- 79 Ders., *Essai de statique chimique*, 2 Bde., Paris 1803; dt. Übers.: *Versuch einer chemischen Statik das ist einer Theorie der chemischen Naturkräfte*, 2 Bde. (Berlin 1811); hier: Bd. 1, S. 3.
- 80 Ders. (Anm. 75), S. 75.
- 81 Ebenda, S. 10.
- 82 Ders. (Anm. 79), S. 435.
- 83 Ebenda, S. 420-421.
- 84 Ebenda, S. 421.
- 85 Satish C. Kapoor, "Berthollet, Proust and Proportion" in: *Chymia* 10 (1965), 53-110; hier: S. 109.
- 86 J.R. Partington (Anm. 60), Bd. IV, S. 578.
Trevor Levere, *Affinity and Matter* (Oxford 1971), S. 198.