

Elektrochemische Theorie; Lehre von der Elektricität und dem Galvanismus.

Man hatte sich früher begnügt, das allgemeine Phänomen der chemischen Verbindung durch den Namen *Verwandtschaft*, *Affinität* zu bezeichnen, ohne durch diese Benennung erwiesener Erscheinungen den Mechanismus selbst, durch welchen dieselben erfolgen, erklären zu wollen. Einige Naturforscher hatten allerdings die Vermuthung ausgesprochen, dass die chemische Verwandtschaft bloß eine besondere Modification der allgemeinen Anziehungskraft (Gravitation, Schwerkraft) sey, und damit eine Zurückführung der erstern auf die letztere für möglich erklärt, während dagegen andere, wie namentlich Newton, die Ansicht äusserten, dass zwischen der chemischen Verwandtschaft und der Gravitation ein ganz wesentlicher Unterschied statt finden müsse. Aus der Nothwendigkeit, eine verschieden grosse Intensität der Verwandtschaft anzunehmen, hatte sich der Begriff von *Wahlverwandtschaft* entwickelt. (Vergl. S. 45.).

Während man sich nun aber im Allgemeinen wenig um die Erklärung des Mechanismus bekümmerte, durch welchen die chemischen Verbindungen erfolgen, so war man dagegen schon längst bemüht, gewisse auffallende Erscheinungen zu erklären, welche die chemischen Verbindungen häufig begleiten, namentlich die Entwicklung von Licht und Wärme, oder den sogenannten *Verbrennungsprocess*. Ich habe (S. 136 ff.) das Wesentliche der sinnreichen Theorie von Stahl angeführt, welcher durch die Annahme eines allgemeinen Principis der Brennbarkeit (Phlogiston) die Entwicklung von Licht und Wärme zu erklären versucht und überhaupt die chemischen Erscheinungen in einen Zusammenhang gebracht

hat. Nachdem Lavoisier die Unhaltbarkeit dieser Hypothese Stahl's erwiesen (vergl. S. 139) und von den Erscheinungen des Brennens der Körper in der Luft, was die Gewichtsverhältnisse betrifft, die genügendste Rechenschaft abgelegt hatte, war er auch nebenbei bemüht, die dabei statt findende Entwicklung von Wärme und Licht zu erklären; und da das Sauerstoffgas bei seiner Verbindung mit vielen Körpern eine feste Form annimmt, so nahm er an, dass hierbei das Sauerstoffgas die Wärme verliere, welche dem Sauerstoff den elastisch-flüssigen Zustand ertheilt, und dass somit, wenn das Sauerstoffgas mit Körpern zu festen Verbindungen sich vereinigt, Wärme frei werden müsse. Die eigentliche Feuererscheinung, d. h. die mit einer Entwicklung von Licht verbundene Wärmeentwicklung, blieb damit freilich noch unerklärt, wenn man nicht Licht als mit Wärme identisch annehmen und ersteres für eine blosse Steigerung der letzteren halten wollte.

Aber selbst dann, wenn man blos diejenigen Verbrennungs-Erscheinungen ins Auge fassen wollte, welche sich bei der Verbindung der Körper mit dem Sauerstoffgas einstellen, zeigte sich diese Erklärung als unhaltbar. Wenn z. B. Kohle in Sauerstoffgas verbrennt, so wird ein dem Volumen des verschwindenden Sauerstoffgases gleiches Volumen kohlen-saures Gas gebildet. Von der bei diesem Verbrennen entwickelten Wärme würde sich Rechenschaft ablegen lassen, wenn die spezifische Wärme des kohlen-sauren Gases viel geringer wäre, als die des Sauerstoffgases, d. h. wenn ein gewisses Volumen von kohlen-saurem Gas, um von einem bestimmten Grad der Temperatur, auf einen gleichfalls bestimmten höheren Grad der Temperatur erhitzt zu werden, eine viel geringere Quantität von Wärme erforderte, als ein gleich grosses Volumen von Sauerstoffgas: in diesem Fall könnte nicht die ganze Wärmemenge, welche das Sauerstoffgas bei seiner Verbindung mit der Kohle her-

gibt, dazu verwendet werden, das gebildete kohlen-saure Gas auf demselben Grad der Temperatur zu erhalten, auf welchem sich das Sauerstoffgas befand, sondern es müsste ein Theil derselben frei werden. Auf diese Weise erklärte man sich auch die Sache zu einer Zeit, als man noch keine richtige Kenntniss von der specifischen Wärme der Gasarten hatte. Wenn man aber gleich auch noch jetzt keine ganz genaue Kenntniss von der specif. Wärme der Gase besitzt, so lässt sich doch mit Bestimmtheit behaupten, dass die grosse Wärmemenge, welche bei der Verbindung der Kohle mit dem Sauerstoffgas frei wird, aus einer Verschiedenheit der specif. Wärme des Sauerstoffgases und des kohlen-sauren Gases nicht erklärt werden könne,

Einen noch weit schlagenderen Beweis aber dafür, dass die beim Brennen der Körper in Sauerstoffgas entwickelte Wärme nicht in der Flüssigkeitswärme der sich verbindenden Körper und in einer Veränderung in der specifischen Wärme ihren Grund haben könne, liefert die Verbrennung des Wasserstoffgases. Setzt man die specifische Wärme von 100 Th. Wasser = 100, so ist nach den Versuchen von Delaroche und Bérard die specif. Wärme von 100 Th. Wasserstoff = 329.36, von 100 Th. Sauerstoff = 23.61. 100 Th. Wasser bestehen aber aus 11.1 Th. Wasserstoff und 88.9 Th. Sauerstoff: die specif. Wärme jener 11.1 Wasserstoff wird mithin durch die Zahl $329.36 \times \frac{11.1}{100} = 36.56$, und die specif. Wärme der 88.9 Sauerstoff durch die Zahl $23.61 \times \frac{88.9}{100} = 20.99$ ausgedrückt. Die specif. Wärme von so viel Gewichtstheilen Wasserstoff sammt der specif. Wärme von so viel Gewichtstheilen Sauerstoff, als zur Bildung von 100 Gewichtstheilen Wasser erfordert wird, ist mithin nur = $36.56 + 20.99 = 57.55$, während die specif. Wärme von 100 Gewichtstheilen Wasser = 100 ist. Eine Aende-

rung in der specifischen Wärme kann daher nicht die Ursache der bei der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff entwickelten Wärme seyn, indem die specifische Wärme des gebildeten Wassers viel grösser ist, als die Summe der specif. Wärme des in die Verbindung eingehenden Wasserstoffs und Sauerstoffs, und daher aus diesem Grunde vielmehr ein bedeutender Grad von Kälte hervorgebracht werden sollte. Auch kann man die Ursache dieser entwickelten Wärme nicht darinn suchen, dass bei der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff diese Gase in tropfbarflüssiges Wasser sich verwandeln, und so der Wärmestoff frei werde, welcher denselben die Gasform ertheilt hatte: denn das gebildete Wasser ist in dem Moment seiner Entstehung nicht tropfbar-flüssiges Wasser, sondern durch die entwickelte Hitze zu einem viel grösseren Volumen ausgedehntes Wassergas, als das Volumen war, welches die beiden Gase vor ihrer Verbindung eingenommen hatten, und dieses Wassergas wird erst durch die Abkühlung von Seiten der umgebenden Körper zu tropfbar-flüssigem Wasser verdichtet.

Wenn nun aber die angeführte Erklärungsart nicht einmal haltbar ist da, wo es sich von dem Brennen der Körper in der Luft handelt und wo man, wenigstens in vielen Fällen, von der Wärme, welche dem Sauerstoff Gasform ertheilt und welche frei werden muss, wenn derselbe diese Gasform verliert, eine Stütze für diese Erklärung zu erhalten hoffen durfte, so hält sie noch weniger Stich bei denjenigen Feuerentwicklungen, die in Folge chemischer Verbindungen fester oder tropfbar-flüssiger Körper sich einstellen. Feuerentwicklungen finden nemlich überhaupt da statt, wo Körper sich begierig mit einander verbinden: sie sind nicht auf die Verbindungen der Körper mit dem Sauerstoffgas beschränkt, ungeachtet sie bei diesen allerdings in der Regel besonders lebhaft sind. Es ist eine alte Erfahrung, dass wenn

ein Gemeng von Schwefel und Kupfer, bei abgehaltener Luft, mässig erhitzt wird, die Masse plötzlich ins Glühen kommt, und zwar in dem Augenblick, in welchem die chemische Verbindung vor sich geht und Schwefelkupfer gebildet wird. Solche Feuerentwicklungen stellen sich überhaupt bei sehr vielen Verbindungen fester und tropfbar-flüssiger Körper mit einander, wie bei den Verbindungen des Schwefels, Selen, Phosphors, Broms, Jods, mit Metallen u. s. f. ein, und man bemerkt sie nicht blos bei den Verbindungen der Elemente untereinander, sondern auch bei der Verbindung einiger zusammengesetzter Körper, wiewohl minder häufig und in der Regel weniger lebhaft, weil zusammengesetzte Körper im Allgemeinen ein schwächeres Bestreben zeigen, weitere Verbindungen einzugehen, als dieses bei chemisch einfachen Körpern der Fall ist; so verbinden sich Bittererde mit Vitriolöl, Baryt mit Wasser, unter Erglühen. Man bemerkt sogar Feuererscheinungen bei *bereits gebildeten* Verbindungen, ohne dass dieselben irgend eine materielle Veränderung erleiden: so kommt der Gadolinit (ein aus kieselsaurer Yttererde, Ceriumoxydul und Eisenoxydul bestehendes Mineral) auf einmal ins Glühen, wenn er mässig erhitzt wird, er gewinnt und verliert dabei nichts am Gewicht und die einzige Aenderung, die er erleidet, ist die, dass nach dieser Feuerentwicklung die Verbindung seiner Bestandtheile eine innigere geworden ist, sofern wenigstens eine Trennung derselben mittelst Säuren, die vorher sehr leicht erfolgte, nun sehr erschwert sich zeigt und nur mit Hülfe der Siedhitze und sehr concentrirter Säuren bewerkstelligt werden kann. Aehnliche Beispiele bieten noch mehrere andere, binär oder mehrfach zusammengesetzte, Verbindungen dar: immer zeigt sich die Verbindung nach erfolgter Feuerentwicklung schwieriger zersetzbar.

Aus dem Bisherigen ergibt sich, dass die Feuerentwicklungen, welche sich bei den chemischen Verbindungen der

Körper so häufig zeigen, weder aus einer Aenderung in der specifischen Wärme, noch aus einer Entbindung von Wärme bei verändertem Aggregationszustand der Körper sich erklären lassen, und man ist daher genöthigt, sich nach einer andern Erklärungsart umzusehen. Der Umstand, dass diese Feuerentwicklungen um so lebhafter sind, je inniger die chemischen Verbindungen sind, bei deren Bildung sie sich zeigen, lässt ahnen, dass der Mechanismus, welcher die chemische Verbindung der Körper bewirkt und jene Feuerentwicklungen in einer gemeinschaftlichen Ursache begründet seyn möchten, und dass also, wenn es gelingen würde, Rechenschaft von den genannten Feuerentwicklungen zu geben, damit auch die Kraft, welche die chemischen Verbindungen bewirkt, erklärt, d. h. auf andere bekannte Kräfte zurückgeführt werden könnte.

Schon vor längerer Zeit war die Vermuthung geäußert worden, dass die Elektrizität und das Feuer in einer nahen Beziehung zu einander stehen; man hatte Metalldrähte, durch welche man elektrische Schläge gehen liess, glühen, schmelzen, sich oxydiren, leicht entzündliche Körper, wie Phosphor, Terpentinöl, Aether, Schiesspulver u. s. f. durch elektrische Schläge sich entzünden sehen und konnte also wohl auf den Gedanken kommen, dass auch das Feuer, d. h. die durch die gewöhnlichen Verbrennungen an der Luft hervorgebrachte Licht- und Wärme-Entwicklung eigentlich ein elektrisches Phänomen seyn möchte. Diese Ansicht fand jedoch erst dann allgemeineren Eingang, nachdem die besondere Erregungsart der Elektrizität, welche man die *galvanische* oder *voltasche* nennt, entdeckt worden war. Jetzt konnte man die Feuerentwicklungen, welche beim Durchschlagen von elektrischen Funken nur auf einen Augenblick sich zeigen, längere Zeit andauernd erhalten, da bei dieser neuen Art der Elektrizitäts-Erregung die Elektrizität in einer continuirlichen Strömung sich entladet.

Man sah nun Metalldrähte, die man in den Kreis der voltaschen Säule brachte, stundenlange fortglühen und beim Zutritt der Luft sich oxydiren; man sah Kohle im luftleeren Raum weissglühen, gerade wie wenn sie in Sauerstoffgas verbrennt: die Feuererscheinung war in beiden Fällen die gleiche und der Unterschied blos der, dass in dem ersten Fall, bei der Entladung der Elektricitäten durch die Kohle, diese letztere keine wesentliche Veränderung, namentlich keinen Gewichtsverlust erlitt, während sie in dem andern Fall, beim Brennen in Sauerstoffgas, als Kohle verschwunden und in kohlensaures Gas, durch ihre Verbindung mit dem Sauerstoff, verwandelt ward.

Wenn die Feuerentwicklung bei der Entladung der Elektricitäten es wahrscheinlich macht, dass auch die Feuerentwicklung, die im Gefolge chemischer Verbindungen sich einstellt, ein elektrisches Phänomen sey, so gibt es jetzt noch andere höchst wichtige Thatsachen, auf welche namentlich die galvanische Elektricität geführt hat, die es in hohem Grade wahrscheinlich machen, dass auch die Affinität selbst, d. h. die Kraft, welche die chemischen Verbindungen bewirkt, elektrischer Natur sey. Durch die Einwirkung der galvanischen Elektricität auf zusammengesetzte Körper nemlich werden die meisten von diesen in ihre Bestandtheile zerlegt: zusammengesetzte Verbindungen erster Ordnung zerfallen dabei in die Elemente, aus denen sie bestehen, zusammengesetzte Verbindungen höherer Ordnungen dagegen gewöhnlich zunächst blos in zusammengesetzte Verbindungen niederer Ordnungen, und der eine Bestandtheil, sey es nun ein Element oder ein zusammengesetzter Körper, sammelt sich dabei immer an dem positiven Pol der voltaschen Säule, der andere am negativen an.

So wird das Wasser in Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, Kali in Kalium und Sauerstoffgas zersetzt, der Wasserstoff und das Kalium sammeln sich am negativen, der

Sauerstoff am positiven Pol an; so werden Salze in Säure und Basis, oder in Säure, Sauerstoffgas und Metall zersetzt, wenn bei geringer Affinität des Metalls zum Sauerstoff, die Basis selbst eine Zersetzung erleidet: Säure und Sauerstoff erscheinen am positiven, Basis oder Metall am negativen Pol. Ist die Intensität der Elektrizität eine geringe, so erfolgt keine Zersetzung, so wie auch keine Zersetzung erfolgt, wenn man auf einen zusammengesetzten Körper einen andern Körper einwirken lässt, der zu dem einen der Bestandtheile des ersteren nur eine geringe Affinität hat, und innige chemische Verbindungen lassen sich nur durch die Einwirkung einer sehr intensiven Elektrizität zersetzen, gerade wie sie auch nur durch die Einwirkung von Körpern zersetzt werden können, die zu dem einen ihrer Bestandtheile eine sehr starke Affinität haben. Es fragt sich nun: ist es wirklich wahrscheinlich, dass die Kraft, welche die chemischen Verbindungen bewirkt, (Affinität), elektrischer Natur sey, d. h. dass die chemische Verbindung der Körper dadurch bewirkt werde, dass in dem Moment, in welchem die Verbindung zweier Körper, elementarischer oder zusammengesetzter, erfolgt, die Atome des einen Körpers positive und die des andern negative Elektrizität annehmen, dass also die Anziehung der beiderlei Arten von Atomen, d. h. die chemische Verbindung, in der Anziehung der entgegengesetzten Elektrizitäten begründet sey, womit sie begabt sind; dass die Trennung chemischer Verbindungen durch die Elektrizität, namentlich durch die der voltaschen Säule, dadurch erfolge, dass das positiv elektrisirte Atom von der Elektrizität des negativen Pols der Säule stärker angezogen wird, als von dem negativ elektrisirten und ebenso das negativ elektrisirte Atom von der Elektrizität des positiven Pols der Säule stärker angezogen wird, als von dem positiv elektrisirten Atom; dass endlich auch die Feuerentwicklung, welche die chemischen Verbindungen begleitet, in einer Verbindung der entgegenge-

setzten Elektricitäten der sich mit einander verbindenden Atome begründet sey, einer Verbindung, die, wie uns aus den Erscheinungen der gemeinen und der galvanischen Elektricität bekannt ist, eine Feuerentwicklung im Gefolge hat.

Ehe wir uns in eine Erörterung dieser Fragen einlassen können, ist es nöthig, einen Umriss der Lehre von der Elektricität zu geben, wobei wir uns bei der sogenannten galvanischen Elektricität besonders lange aufhalten werden, weil diese für die chemische Theorie bei weitem die reichhaltigste Ausbeute gibt.