

Elektrochemische Theorie.

Ich komme nun zu dem Versuch zurück, die Erscheinungen der Affinität auf die elektrischen Anziehungen und Abstossungen zurückzuführen, einen Versuch, den man, wenn er gleich verschiedener Modificationen fähig ist, allgemein mit dem Namen der *elektrochemischen Theorie* bezeichnet.

Die Erscheinung der Wasserzersetzung durch die voltaische Säule gab zuerst eine bestimmtere Veranlassung, eine Zurückführung der chemischen Affinität auf elektrische Kräfte für möglich zu halten, und Berzelius und Davy waren die ersten, welche eine elektrochemische Theorie ausbildeten.

Soll eine solche Zurückführung möglich seyn, so muss 1) die bei chemischen Verbindungen erfolgende Wärme- und Licht-Entwicklung, 2) die chemische Verbindung selbst, d. h. die dauerhafte Vereinigung der Körper zu einem Ganzen, das durch keine mechanische Kräfte in seine Bestandtheile getrennt werden kann, aus elektrischen Kräften erklärbar seyn.

Wir wollen nun die verschiedenen Modificationen, mit welchen eine solche Zurückführung der chemischen Erscheinungen auf elektrische Kräfte versucht worden ist, betrachten.

Theorie von Berzelius.

Das Wesentliche der von Berzelius gegebenen Vorstellung ist Folgendes:

Da nach den Entdeckungen von Volta und Davy die Körper bei ihrer gegenseitigen Berührung entgegengesetzte freie Elektricitäten entwickeln; da die Temperatur die Intensität der El. der sich berührenden Körper vermehrt, gerade wie sie auch die Affinität verstärkt; und da in demselben

Augenblick, wo die mechanische Berührung in die chemische Verbindung übergeht, alle Zeichen von Elektrizität verschwinden; da ferner die verbundenen Körper, in den Kreis der Säule gebracht, von einander getrennt werden und ihre ursprüngliche chemische und elektrische Eigenschaften wieder erlangen, während zu gleicher Zeit die darauf wirkenden Elektricitäten verschwinden, so ist nach Berzelius die wahrscheinlichste Erklärung der Verbrennung die, dass bei jeder chemischen Verbindung eine Neutralisation der entgegengesetzten Elektricitäten statt finde, und dass durch diese Neutralisation das Feuer auf dieselbe Weise entstehe, wie es bei Entladungen der el. Flasche, der el. Säule und der Gewitterwolke hervorgebracht wird, nur dass letztere von keiner chemischen Verbindung begleitet werden.

Da sich die Körper in einer Reihe aufstellen lassen, in welcher jeder positiv gegen die in der Reihe folgenden, und negativ gegen die voranstehenden ist, und da ein Körper nicht elektrisch wird, ohne dass beide Elektricitäten zugleich in ihm sich offenbaren, so fragt es sich, wie ein Körper elektropositiv oder elektronegativ werde? Um dieses zu erklären, nimmt Berzelius an, dass die Atome der Körper eine elektrische Polarität, ungefähr wie der Turmalin, besitzen.

Da jedoch eine elektrische Polarität an sich die besondere Art von Elektrizität noch nicht erklären würde, welche die Atome der Körper besitzen, und welche die einen elektropositiv, die andern elektronegativ macht, so nimmt Berzelius (nach Analogie mit dem Magnet, dessen einer Pol ebenfalls viel stärker als der andere seyn kann) eine Praeponderanz des einen elektrischen Pols der Atome an, so dass die Körper elektropositiv oder elektronegativ sind, je nachdem der positive oder negative Pol das Uebergewicht hat.

Da ferner durch diese Präponderanz des einen Pols oder durch diese Unipolarität an sich, wieder nicht alle Erscheinun-

nungen erklärbar wären, insofern man oft zwei *elektronegative* Körper, wie z. B. Sauerstoff und Schwefel, eine viel innigere Verbindung mit einander eingehen sieht, als *einen elektronegativen* und *einen elektropositiven* Körper, wie z. B. Sauerstoff und Kupfer, so nimmt Berzelius noch weiter an, dass die *Intensität* der Polarität bei verschiedenen Körpern eine verschiedene sey, und dass der Verwandtschaftsgrad der Körper nicht allein von ihrer specifischen Unipolarität, sondern hauptsächlich von der Intensität ihrer Polarität abgeleitet werden müsse. Diejenigen Körper, welche einer intensiveren Polarisirung fähig sind, als andere, müssen auch ein stärkeres Bestreben zeigen, die in ihren Polen vertheilte El. zu neutralisiren, d. h. einen stärkeren Verwandtschaftsgrad äussern. Aus diesem Grund zeigt der Schwefel zu dem Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft als das Blei, weil, ungeachtet der Präponderanz des negativen Pols des Schwefels, der positive Pol desselben dennoch eine grössere Quantität von negativer El. in dem vorherrschenden Pol des Sauerstoffs, sättigt, als der vorherrschende Pol des Bleis neutralisiren kann.

Die Intensität der Polarität wird bei verschiedenen Körpern auf eine verschiedene Weise modificirt, und nimmt bei einigen mit der Temperatur zu, bei andern ab. So ist sie z. B. bei der Kohle in niedrigen Temperaturen ganz schwach, in der Rothglühhitze sehr stark; der umgekehrte Fall findet bei dem Gold statt u. s. f.

Berzelius verhehlt sich nicht, indem er auf die angeführte Weise die bei den chemischen Verbindungen erfolgende Feuerentwicklung aus elektrischen Kräften erklärt, dass die Chemie mehrere Fälle von Feuerentwicklung aufweist, auf welche diese Erklärung nicht wohl anwendbar zu seyn scheint. Hieher gehört namentlich die Feuerentwicklung, welche sich einstellt, wenn Wasserstoffsuperoxyd, Chlorstickstoff, Jodstickstoff, die Oxyde des Chlors, unter

Explosion und starker Licht- und Wärme-Entwicklung *blos in ihre Bestandtheile getrennt werden*, ohne dass diese Trennungen irgend eine chemische Verbindung im Gefolge hätten. In solchen Fällen sollte man nach der Theorie von Berzelius allerdings eher eine Absorption von Wärme, eine Erkältung anstatt einer Wärmeentwicklung erwarten, theils weil tropfbar-flüssige (Wasserstoffsperoxyd, Chlorstickstoff) und feste (Jodstickstoff) Körper plötzlich gasförmig werden, theils weil gasförmige Körper (Chloroxyde) nach der Zersetzung ein grösseres Volumen einnehmen. Ausserdem sollte, wenn durch die Vereinigung entgegengesetzter Elektricitäten Feuer erzeugt wird, auch durch plötzliche Trennung der verbundenen Elektricitäten (des Elektricum) Kälte erzeugt werden, was durch Thatsachen nicht erwiesen werden kann.

Die zweite Aufgabe, welche eine elektrochemische Theorie zu lösen hat, nemlich die *Erklärung der dauerhaften chemischen Verbindung aus elektrischen Kräften*, hat Berzelius nicht zu lösen versucht. Er lässt es dahingestellt, ob diese dauerhafte Verbindung, welche jeder mechanischen Trennung widersteht, die Wirkung einer besonderen, den Atomen beiwohnenden Kraft, oder eine Eigenschaft der El. sey, welche bei den gewöhnlichen Erscheinungen nicht wahrnehmbar ist.

Theorie von Ampère.

Ampère hat eine elektrochemische Theorie aufgestellt, die auf eine einfache und elegante Weise die Erscheinungen darstellt.

Er nimmt an, dass die Theilchen der Körper eine ihnen eigenthümlich zugehörige Art von El. besitzen, von der sie sich unter keinerlei Umständen trennen können, so dass z. B. ein Sauerstofftheilchen stets, d. h. absolut elektronegativ, ein Wasserstofftheilchen stets elektropositiv ist. Diese Theilchen müssen nun in Berührung mit einem neutralen Medium,

Elektricum zersetzen, die ihnen gleichnamige El. zurückstossen, die ungleichnamige dagegen anziehen, und so eine elektrische, mit ungleichnamiger El. beladene, Atmosphäre um sich herum bilden, welche die El. des Theilchens selbst gebunden hält und sie dadurch am freien Hervortreten ihrer Wirkung nach Aussen hindert; kurz der Hergang ist ganz analog dem bei der Leidner Flasche, nur dass bei dieser diejenige Belegung, welche mit dem Elektrizitätsquell in Verbindung ist, freie El. (Spannung) zeigt, weil die El. derselben die entgegengesetzte El. auf der andern Belegung von einer gewissen Entfernung aus binden muss (vergl. S. 648.), während hier, bei unmittelbarer Berührung des Theilchens und seiner Atmosphäre, vollkommene Neutralität erfolgen muss.

Treten nun zwei entgegengesetzt elektrische Theilchen in Berührungsnähe, so verbinden sich ihre gleichfalls entgegengesetzt elektrischen Atmosphären unter Wärme- oder unter Wärme- und Licht-Entwicklung zu Elektricum, und nachdem die beiden Atmosphären, oder doch eine derselben, durch Neutralisation zerstört sind, bleiben die Theilchen vermöge der Anziehung ihrer ursprünglichen Elektricitäten, welche sie beibehalten, mit einander verbunden. Sind die ursprünglichen Elektricitäten der Theilchen an sich sehr stark, so müssen in demselben Verhältniss auch ihre elektrischen Atmosphären entweder eine grosse Ausdehnung (bei vorausgesetzter gleicher Dichtigkeit), oder eine grosse Dichtigkeit (bei vorausgesetzter gleicher Ausdehnung) besitzen, und ihre gegenseitige Neutralisation wird daher nicht bloß Wärme- sondern auch Licht-Entwicklung im Gefolge haben.

Diese Theorie gibt somit sowohl von der Licht- und Wärme-Entwicklung durch die Neutralisation der Atmosphären, als von der dauerhaften chemischen Verbindung durch die Anziehung der unveräusserbaren ursprünglichen Elektricitäten Rechenschaft.

Da die Theilchen nicht alle einen gleichen Grad von

elektrischer Intensität besitzen können, insofern man bei vorausgesetzter gleicher Intensität nicht einsehen würde, warum sich bisweilen ein Körper mit einem andern mit grosser Begierde unter Wärme- und Licht-Entwicklung verbindet, während er sich mit einem dritten mit viel geringerer Lebhaftigkeit, ohne Licht-Entwicklung, selbst ohne bedeutende Wärmeentwicklung verbindet), so müssen auch die elektrischen Atmosphären von ungleicher Intensität seyn. Wenn daher z. B. ein Körper, dessen ursprüngliche negative El. grösser ist, als die ursprüngliche positive El. eines andern, sich mit diesem andern verbindet, so wird bei der Neutralisation der elektrischen Atmosphären dieser Körper, ein Ueberschuss von der positiven Atmosphäre des ersten Körpers bleiben. Dieser Ueberschuss wird jedoch nicht frei werden können, weil die ursprüngliche negative El. des ersten Körpers in demselben Verhältniss mehr beträgt, als zur Bindung der ursprünglichen positiven El. des zweiten Körpers erfordert wird, in welchem die positive El. der Atmosphäre des ersten Körpers über die negative El. der Atmosphäre des zweiten Körpers das Uebergewicht hat, der erste Körper mithin den Ueberschuss seiner positiven elektrischen Atmosphäre, gebunden durch den Ueberschuss seiner ursprünglichen negativen El., auch nach erfolgter Verbindung beibehält. — Wäre die Intensität der ursprünglichen positiven El. eines Theilchens der Intensität der negativen El. eines andern Theilchens gleich, so könnte ohnediess bei der Verbindung beider keine El. frei werden.

Da somit bei der Verbindung zweier Körper, ihre ursprüngliche EE. mögen gleich oder ungleich stark seyn, keine El. frei werden kann, so fragt es sich, wie es komme, dass man doch bei der Verbindung der Körper ein Freiwerden von El. wahrnimmt? — Dieses erklärt sich aus der Art selbst, wie der Versuch angestellt wird. Man lässt nemlich im Allgemeinen die Enden des Multiplicatordrahts

in das Gefäß tauchen, in welchem die chemische Verbindung vor sich geht, und das Freiwerden von El. findet seine Erklärung in der Leichtigkeit, mit welcher die Metalldrähte des Multipliers der El. den Durchgang gestatten. Befinden sich nemlich zwei entgegengesetzt elektrische Theilchen an den beiden Enden eines metallischen Bogens, so werden ihre Atmosphären, so lange die Theilchen in einer gewissen Entfernung von einander sich befinden, unverrückt an ihrer Stelle bleiben; sobald aber die Theilchen sich bis auf einen gewissen Grad genähert haben, werden sich ihre Atmosphären plötzlich miteinander verbinden, und die in Freiheit gesetzten Theilchen werden nun so lange eine ihrer eigenen (ursprünglichen) El. entgegengesetzte El. aus dem metallenen Bogen binden, die ihnen gleichnamige in demselben zurückstossen und so einen Strom in demselben hervorbringen, bis ihre Verbindung wirklich erfolgt ist.

Diese Theorie erklärt auch die Thatsache, dass einfache Körper im Allgemeinen mit stärkeren Affinitäten begabt sind, als zusammengesetzte Körper, und dass mit der chemischen Zusammengesetztheit der Körper ihre Affinitäten abnehmen. Der durch die Verbindung eines elektropositiven Körpers mit einem elektronegativen gebildete Körper wird nemlich blos mit dem Ueberschuss entweder der El. seines positiven Bestandtheils über die El. seines negativen Bestandtheils, oder der El. seines negativen Bestandtheils über die El. seines positiven, je nachdem die El. des positiven oder negativen Bestandtheils, an sich betrachtet, die stärkere ist, neue Verbindungen einzugehen streben, und ein zusammengesetzter Körper, bei welchem die positive El. des positiven Bestandtheils der negativen El. des negativen Bestandtheils gleich wäre, würde gar nicht fähig seyn, weitere Verbindungen mit andern Körpern einzugehen.

Eine sehr bedeutende Einwendung gegen die Richtigkeit dieser Theorie ist jedoch die, dass sich nach ihr, we-

nigstens in der dualistischen Ansicht von der El., welche zwei verschiedene elektrische Fluida annimmt, durchaus nicht erklären lässt, wie ein Körper gegen einen andern elektropositiv, und gegen einen dritten elektronegativ seyn kann. Wenn nemlich die Theilchen eine *bleibende* positive oder negative El. besitzen, so sollten sie auch unter allen Umständen positiv oder negativ elektrisch seyn, und ein positiv-elektrischer Körper sollte sich gar nicht mit einem andern positiv-elektrischen, ein negativ-elektrischer gar nicht mit einem andern negativ-elektrischen Körper verbinden können, was doch in der That geschieht; denn z. B. Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. f. verhalten sich positiv gegen Sauerstoff, und verbinden sich mit demselben; sie verbinden sich aber auch mit dem Wasserstoff und den Metallen, und sind in diesen letzteren Verbindungen die negativen Elemente.

☞ Legt man jedoch diejenige Ansicht von der Natur der El. zu Grunde, nach welcher es nur Eine Art von El. gibt, und die Erscheinungen der positiven El. von einem Ueberfluss, die Erscheinungen der negativen El. von einem Mangel der El. abgeleitet werden, so fällt dieser Einwurf gegen Ampères Theorie weg, denn dann sieht man wohl ein, wie ein Körper, dessen El. z. B. sich zu der eines andern $= \frac{1}{2} : \frac{1}{4}$ verhält, in Beziehung auf diesen positiv ist, dagegen negativ in Beziehung auf einen dritten, wenn die El. des ersten Körpers zu der des dritten sich z. B. $= \frac{1}{2} : 1$ verhält.

Eine andere Schwierigkeit ist folgende. Da Chlor positiv gegen Sauerstoff, und sowohl Chlor als Sauerstoff negativ gegen Calcium ist, so muss der Sauerstoff in höherem Grade negativ gegen Calcium seyn, als das Chlor. Demungeachtet treibt das Chlor den Sauerstoff aus dem Kalk aus und nimmt die Stelle des Sauerstoffs ein. Für dieses besondere Beispiel lässt sich die Schwierigkeit durch folgende Annahme entfernen. In dem Chloroxyd, der Chlorsäure und Ueberchlorsäure

ist beziehungsweise 1 Atom Chlor mit 4, 5, 7 Atomen Sauerstoff verbunden, und 1 Atom Chlor ist gegen 4, 5, oder 7 At. von Sauerstoff positiv elektrisch, aber gegen 1 At. Sauerstoff negativ elektrisch. Setzt man nun z. B. die negative El. eines Atoms Sauerstoff = 1, und die eines Atoms Chlor = 2, so ist 1 At. Chlor, dessen negative El. = 2 ist, allerdings negativ gegen 1 At. Sauerstoff, dessen negative El. = 1 ist, aber positiv gegen 4, 5, 7 At. Sauerstoff, deren Elektricitäten beziehungsweise durch die Zahlen 4, 5, 7 repräsentirt werden. Diese Erklärung ist wiederum blos für diejenige Ansicht gültig, nach welcher es nur ein einziges elektrisches Fluidum gibt, in welcher mithin derjenige Körper, dessen negative El. geringer ist, als die negative eines andern, d. h. der an dem elektrischen Fluidum einen geringeren Mangel leidet als dieser andere, positiv gegen denselben ist. — Es ist übrigens zu bemerken, dass das Chlor aus vielen andern Verbindungen, z. B. Erden, Kieselsäure, auch dann, wenn es in denselben die Stelle des Sauerstoffs in demselben Verhältniss, wie im Calciumoxyd, vertritt, den Sauerstoff nicht austreibt, und dass mithin nach dieser Theorie nicht alle chemische Reactionen aus elektrischen Verhältnissen erklärbar sind.

Theorie von Fechner.

Diese geht von der Thatsache aus, dass zwar ungleichartige Körper, z. B. Kupfer und Zink, wenn sie in solche Nähe kommen, welche unseren Sinnen als wirkliche Berührung erscheint, entgegengesetzt elektrisch werden.

Von dem Vorgang bei dieser Erscheinung kann man sich die Vorstellung machen, dass von dem Electricum des Kupfers ein Antheil positiver El. auf das Zink, und von dem Electricum des Zinks ein Antheil negativer El. auf das Kupfer übergehe, und so den respectiven Ueberschuss dieser Elektricitäten auf den Metallen bewirke. Diese Vorstellung reichte zu einer einfachen und anschaulichen Ableitung der

früher betrachteten galvanischen Erscheinungen vollkommen aus.

Man kann sich aber eben so gut den Hergang auf folgende Weise vorstellen. *Vermöge der unbekanntenen, durch die Berührungsnähe entwickelten elektromotorischen Kraft wird ein Theil Electricum des Kupfers und ein Theil Electricum des Zinks zersetzt; im Uebergange zwischen beiden Platten neutralisirt die positive El. des zersetzten Electricums des Kupfers die negative El. des zersetzten Electricums des Zinks, und die Platten zeigen sich so mit den ihnen entgegengesetzten Elektricitäten geladen.*

Diese Vorstellung, nach welcher sich übrigens die galvanischen Erscheinungen ebenso gut, nur etwas umständlicher, als nach der ersten, erklären lassen, hat vor dieser den Vorzug, dass sie weit mehr geeignet ist, die chemischen Erscheinungen mit den elektrischen zu verknüpfen. Das Allgemeine der chemischen Erscheinungen lässt sich nemlich in Beziehung auf diese Vorstellung sehr einfach auf folgende Weise darstellen. Jedes zusammengesetzte Atom, z. B. ein Wasser-Atom, ist nicht anders, als wie ein galvanisches Plattenpaar anzusehen. Wenn (in der Voraussetzung, dass ein Wasseratom aus 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff bestehe) ein Sauerstoff- und ein Wasserstoff-Atom in die Berührungsnähe kommen, so werden sie vermöge des unerklärten Einflusses dieser Nähe elektrisch, indem ein Theil der negativen El. des Wasserstoffatoms und ein Theil der positiven El. des Sauerstoffatoms sich zwischen beiden Atomen neutralisiren, und diese Neutralisation gibt sich als Licht und Wärme zu erkennen, gerade wie wenn entgegengesetzte Elektricitäten von zwei Kugeln zu einander überspringen. Das bei chemischen Verbindungen sich entwickelnde Licht ist daher von dem elektrischen Licht blos darin verschieden, dass letzteres zwischen den Oberflächen zweier ganzen Körper oder *Atomensysteme*, das chemische

dagegen zwischen den Oberflächen der kleinsten Theilchen oder Atome selbst überspringt, so dass die ganze Masse derselben zu glühen scheint.

Dajnun, wie aus dem Vorhergehenden erhellt, der Einfluss der Berührungsnähe, welcher die entgegengesetzte Elektrisirung beider Atome hervorgerufen hat, auch beide entgegengesetzt elektrisch erhält, gerade wie dieses bei zwei in der Berührungsnähe befindlichen heterogenen Platten der Fall ist, so werden sich diese Atome als entgegengesetzt elektrisirte beständig durch Anziehung in dieser Berührungsnähe erhalten und würden zur völligen wahren Berührung kommen, wenn nicht irgend ein anderer Einfluss, den man in der eigenthümlichen Wärme der Körper zu suchen allen Grund hat, sie doch in einer gewissen Entfernung von einander erhalte, und zwar in derjenigen, wo er mit der Anziehungskraft, die durch die ungleichartigen Elektricitäten entwickelt ist, ins Gleichgewicht kommt.

Diese Theorie erklärt, wie die von Ampère, sowohl die Wärme- und Licht-Entwicklung, als die dauerhafte chemische Verbindung, und sie hat vor letzterer den grossen Vorzug, dass sie für beiderlei Ansichten von der Natur der El. gleich gut passt, indem es keiner besonderen Erklärung bedarf, wie es komme, dass ein Körper in Beziehung auf einen andern elektropositiv und in Beziehung auf einen dritten elektronegativ seyn könne.

Weniger genügend erklärt es sich nach dieser Vorstellungsweise, wie ein, aus einer unendlichen Menge entgegengesetzt elektrisirter Atome zusammengesetzter Körper neutral erscheinen kann. Man sieht zwar wohl ein, dass man bei der ableitenden Berührung eines solchen Körpers den Erfolg der Berührung eines neutralen Körpers erhalten muss, weil, wegen der gleichen Austheilung der entgegengesetzt elektrisirten Atome durch den ganzen Körper, stets verhältnissmässig eben so viele positive als nega-

tive Atome berührt werden: durch die Entziehung dieser entgegengesetzten Elektricitäten (sofern die Möglichkeit einer Entziehung durch Ableitung überhaupt zugegeben wird), würde aber die chemische Verbindung zwischen den Atomen selbst aufgehoben, und um das Fortbestehen derselben erklären zu können, müsste man annehmen, dass der fortwährende Einfluss der Berührungsnähe die Elektricitäten, so wie sie entzogen werden, sofort wieder entwickle; diese El. Entwicklung sollte dann aber wieder, wie zuvor, eine Wärme- und Licht-Entwicklung im Gefolge haben, wovon man Nichts wahrnimmt. Diese Schwierigkeit fällt in der Theorie von Ampère weg, weil diese eine den Atomen ursprünglich inhaerirende El. annimmt, von welcher sie sich unter keinerlei Umständen trennen können, welche ihnen daher auch nicht durch Ableitung entzogen werden kann.

Nachdem wir nun gesehen haben, wie sich im Allgemeinen die chemische Verbindung zweier Atome aus ihren elektrischen Beziehungen ableiten lässt, wollen wir untersuchen, wie sich die übrigen chemischen Erscheinungen mit den elektrischen verknüpfen lassen.

Es lässt sich erwarten, dass wenn eine chemische Verbindung durch Wärme getrennt wird, der sich verflüchtigende und der zurückbleibende Bestandtheil freie entgegengesetzte Elektricitäten zeigen werden. Wirklich hat man auch gefunden (vergl. S. 667.), dass Wasser, wenn es aus seiner Verbindung mit Salzen, Säuren, Alkalien durch Wärme getrennt wird, eine freie, aber nach Beschaffenheit der Materie, die dasselbe aufgelöst enthielt, verschiedene El. zu erkennen gibt, keine aber, wenn es rein ist, und von Körpern wegdampft, auf welche es nicht vermag chemisch einzuwirken.

Wenn ein Atom eines Körpers sich mit einer verschiedenen Anzahl von Atomen eines andern verbindet, so lehrt die Erfahrung, dass die Innigkeit dieser verschiedenen Ver-

bindungen sehr oft höchst verschieden ist, und man findet im Allgemeinen, dass diejenige Verbindung, von welcher es aus andern Gründen wahrscheinlich ist, dass sie aus *einem* Atom eines jeden der beiden Körper zusammengesetzt sey, auch die innigste ist. Dieses muss auch, der elektrochemischen Theorie gemäss, in der Regel der Fall seyn; denn wenn z. B. zu der Verbindung des einen Atoms a des Körpers A mit dem einen Atom b des Körpers B ein zweites Atom b' von dem Körper B hinzukommt, so wird dieses ebenfalls vermöge der durch seine Berührung mit a entwickelten El. sich mit a verbinden können, aber a wird die Summe von b und b' nicht mehr mit der gleichen Kraft, wie vorher b allein, festhalten können, weil die wechselseitige Abstossung der gleichartig elektrisirten Atome b und b' der Anziehung von Seiten des Atoms a entgegenwirkt. Es wird selbst gar keine Verbindung von a mit $b+b'$ möglich seyn, wenn die Abstossung von b und b' die Anziehung von a gegen $b+b'$ überwiegt; ist dieses aber auch nicht der Fall, so wird doch die Summe von b und b' mit schwächerer Kraft von a zurückgehalten werden, als vorher b allein. Die Voraussetzung, durch welche man sich bei der Bestimmung der relativen Anzahl der Atome in den Verbindungen leiten lässt (vergl. S. 472.), würde also hierdurch ihre Rechtfertigung erhalten.

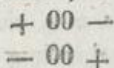
Das Quecksilberoxyd ist eine weit stabilere Verbindung, als das Quecksilberoxydul, welches so leicht in Quecksilber und Quecksilberoxyd sich zersetzt. Man nimmt daher im Quecksilberoxyd 1 At. Metall auf 1 At. Sauerstoff, im Quecksilberoxydul aber 2 At. Metall auf 1 At. Sauerstoff an. — Auf 1 At. Kalium enthält das Kali 1, das Kaliumsuperoxyd 3 At. Sauerstoff; ersteres ist auch eine sehr stabile, letzteres eine sehr lose Verbindung, die schon durch Wasser in Sauerstoffgas und Kalihydrat zersetzt wird. — Unter den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs ist das Stickoxydgas (Salpetergas) die stabilste, denn bei den allermeisten Zersetzungen, welche die Salpetersäure bei

der Einwirkung brennbarer Körper erleidet, wird ihr so viel Sauerstoff entzogen, dass Stickoxydgas zurückbleibt, welches keine weitere Zersetzung erfährt. Das Stickoxydgas ist eine stabilere Verbindung als selbst das Stickoxydulgas, denn ungeachtet beide Gase ein gleich grosses Volumen Sauerstoffgas, d. h. ein gleich dichtes Sauerstoffgas enthalten (indem 2 Vol. Stickoxydulgas aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Stickgas, und 2 Vol. Stickoxydgas aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Stickgas entstehen), so wird doch das Stickoxydgas durch eine brennende Kerze nicht zersetzt, d. h. die Kerze erlischt in demselben, während sie im Stickoxydulgas beinahe so lebhaft, wie in reinem Sauerstoffgas, brennt. Wenn man nun, wie es die Volumenstheorie fordert, im Stickoxydulgas 2 At. Stickstoff auf 1 At. Sauerstoff, und im Stickoxydgas 1 At. Stickstoff auf 1 At. Sauerstoff annimmt, so erklärt sich dieses verschiedene Verhalten einer brennenden Kerze im Stickoxydulgas und Stickoxydgas sehr ungezwungen. Durch die gegenseitige Abstossung der zwei Atome Stickstoff im Stickoxydulgas wird nemlich die Stabilität der Verbindung vermindert, gerade wie in der Salpetersäure durch die gegenseitige Abstossung der mehreren Sauerstoffatome die Stabilität der Verbindung vermindert, und dadurch die leichte Zersetzbarkeit dieser Säure erklärt wird.

So wie die Verbindung von a mit b in der Regel stabiler ist, als die Verbindung von a mit $b + b'$, wenn b und b' gleichartige Atome sind, so wird auch die Verbindung von a mit b stabiler seyn als die Verbindung von a mit $b + c$, wenn b und c zwar ungleichartige Atome sind, aber in ihrem elektrischen Verhältniss gegen a übereinstimmen, d. h. beide in ihrer Berührungsnähe mit a entweder positiv oder negativ elektrisch werden, mithin abstossend auf einander wirken. Wenn man daher z. B. Chlor zu einem Oxyd, Jod zu einem Schwefelmetall hinzufügt, so ist es beinahe derselbe Fall, wie wenn man Sauerstoff zu dem Oxyd oder Schwefel zu dem Schwefelmetall hinzugefügt hätte, weil Sauerstoff, Chlor, Jod und Schwefel negativ gegen das Metall sind.

Dergleichen Verbindungen kann man entweder als ternäre Verbindungen von Metall, Sauerstoff und Chlor u. s. f., oder als *eine* binäre Verbindung betrachten, in welcher ein Theil Sauerstoff durch Chlor u. s. f. vertreten wird.

Ganz anders verhält es sich, wenn *zwei binäre* Verbindungen sich verbinden, wenn z. B. eine Säure mit einer Basis zu einem Salz sich vereinigt. In diesem Fall wird die Stabilität fast immer vermehrt, was man sich daraus erklären kann, dass die Atome nicht in eine beliebige willkürliche Stellung gegen einander treten, sondern vielmehr immer auf eine solche Weise sich an einander lagern, dass die entgegengesetzt elektrisirten Atome einander am nächsten zu liegen kommen, wie sich aus folgendem Schema ergibt:



Hieraus erklärt sich dann, wie, ungeachtet in der That abstossende Kräfte hinzukommen, dennoch die anziehenden Kräfte vermehrt werden, indem diese letztern von einer geringeren Entfernung aus, als die abstossenden wirken.

So findet man im Allgemeinen, dass die Stabilität einer Säure oder einer Basis durch ihre Verbindung mit einer Basis oder einer Säure vermehrt wird. Freie Schwefelsäure zersetzt sich in der Rothglühhitze, während die Schwefelsäure in den schwefelsauren Alkalien der höchsten Temperatur widersteht. Silberoxyd zersetzt sich unter der Rothglühhitze, widersteht aber in seiner Verbindung mit Borsäure und Phosphorsäure einer sehr hohen Temperatur.

Liesse sich allgemein annehmen, dass die stabilste Verbindung zwischen zwei Elementen immer auch diejenige sey, in welcher 1 At. des einen mit 1 At. des andern verbunden ist, so wäre die Aufgabe der atomistischen Theorie gelöst, denn es würde sich dann die relative Anzahl der Atome in sämtlichen Verbindungen mit Sicherheit bestimmen lassen. Dieses ist jedoch nicht nothwendig der Fall, denn diejenige Verbindung wird die stabilste seyn, in welcher die entge-

gengesetzten Elektricitäten mit der grössten Kraft einander anziehen, und es lässt sich wohl eine gegenseitige Lage der Atome denken, bei welcher z. B. die Anziehungskraft zweier Atome gegen eines das Uebergewicht erhalten kann über die Anziehungskraft eines Atoms gegen eines, wie in folgendem Schema $-0+0-0$, in welchem die Repulsivkraft der gleichnamig elektrisirten Atome wegen der grössern Entfernung geringer ist. In der Theorie von Ampère begreift sich dieses noch leichter: denn wenn z. B. die negative El. von -0 die Hälfte ist von der positiven El. von $+0$, so wird letztere in $-0+0-0$ vollständiger gebunden seyn als in $-0+0$, d. h. $-0+0-0$ wird eine stabilere Verbindung seyn als $-0+0$.

Abgesehen aber davon, so würde man sich durch die Voraussetzung, dass die stabilste Verbindung *immer* auch diejenige sey, in welcher 1 At. mit 1 At. verbunden ist, in mehrfache Widersprüche verwickeln. Das Wasser, welches aus 1 Maass Sauerstoffgas und 2 Maassen Wasserstoffgas besteht, würde, als die stabilste Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff, im Widerspruch mit der Volumentheorie, welche Volumen = Atom setzt, als aus 1 Atom Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff bestehend angenommen werden müssen; und wenn man auch, mit Beiseitesetzung der Volumentheorie, die Richtigkeit dieser Annahme zugeben wollte, so würde, da das Stickoxydgas, als die stabilste Verbindung zwischen Sauerstoff und Stickstoff ebenfalls aus *einem* Atom beider Elemente besteht, das Ammoniak, die stabilste Verbindung zwischen Wasserstoff und Stickstoff, aus 3 At. Wasserstoff und 2 At. Stickstoff bestehen u. s. f. Von dieser Seite aus lässt sich daher bis jetzt kein Resultat für die atomistische Theorie gewinnen.

Wenn ein aus dem positiven Atom a und dem negativen Atom b zusammengesetzter Körper mit dem positiven Atom c in Conflict tritt, so wird c im Allgemeinen eine Zersetzung

von *ab* zu bewirken streben, und es wird *cb* und *a* entstehen, sofern *c* mit *b* eine intensivere El. entwickelt, als *a* mit *b* eine zu entwickeln vermag. Es wird jedoch der Fall eintreten können, dass der stärkeren Elektropositivität von *c* ungeachtet, dennoch keine Zersetzung erfolgt, wenn nemlich die grosse Cohäsion von *ab* der Zersetzung ein Hinderniss in den Weg legt. Bisweilen wird daher in solchen Fällen Zersetzung dann erfolgen, wenn man die Cohäsion durch Erhöhung der Temperatur vermindert.

Aber, abgesehen von dem Einfluss der Temperatur auf die Cohäsion, scheint es, dass das elektromotorische Verhältniss der Körper selbst mit der Temperatur sich ändern könne. Hierauf deutet namentlich das Verhalten der Kohle, welche, ungeachtet ihre Cohäsion durch erhöhte Temperatur nicht vermindert wird, dennoch erst in hoher Temperatur Verbindungen einzugehen vermag. Nach directen Erfahrungen von Seebeck lässt sich zwar bei gleichmässiger Erwärmung heterogener Metalle keine Abweichung von ihrem gewöhnlichen elektromotorischen Verhältniss bemerken, dagegen disponirt Erwärmung die Metalle zur Annahme negativer El., so dass jedes Metall, wenn man es bis zu einem bestimmten Grade erhitzt, negativ wird in Berührung mit einem zweiten Metall, welches kalt ist, und dieses letztere immer positiv wird, es mag in der auf gewöhnliche Weise ausgemittelten Spannungsreihe über oder unter dem ersten stehen.

Hieraus lässt sich vielleicht auch erklären, wie es kommt, dass Wasserstoffgas in der Rothglühhitze das Eisenoxyd zersetzt, wobei Wasser und metallisches Eisen gebildet wird, während umgekehrt, bei derselben Temperatur, Wasser durch metallisches Eisen zersetzt, und Eisenoxyd und Wasserstoffgas gebildet wird; dass ferner kohlensaures Kali durch Wasser in Kalihydrat und kohlensaures Gas, und umgekehrt Kalihydrat durch kohlensaures Gas, unter Entwicklung von

Wasser, in kohlen-saures Kali zersetzt wird. — Solche einander scheinbar widersprechende Thatsachen beobachtet man nur dann, wenn die auf einander einwirkenden Körper in Absicht auf elektrische Energie einander sehr nahe stehen. Hinsichtlich der Temperatur sind die Umstände in beiden Fällen nicht die gleichen. Der Wasserdampf, wenn er zu dem rothglühenden metallischen Eisen, und das Wasserstoffgas, wenn es zu dem rothglühenden Eisenoxyd gelangt, befindet sich weit unter dieser Temperatur. Der scheinbare Widerspruch würde sich daher durch die Annahme heben lassen, dass die elektrischen Eigenschaften der Körper mit der Temperatur erhöht werden, so dass *heisses Eisen* positiver gegen *kalten* Sauerstoff wäre, als Wasserstoff gegen Sauerstoff bei der gewöhnlichen Temperatur, dagegen *heisser* Sauerstoff (im rothglühenden Eisenoxyd) negativer gegen *kalten* Wasserstoff, als gegen Eisen, welches auf der gleichen erhöhten Temperatur, wie er selbst, sich befindet. Die so eben angeführten Versuche Seebecks, welche freilich nur auf Metalle sich beziehen, sind jedoch dieser Erklärung nicht ganz günstig.

Sonst erklärte man dergleichen sich scheinbar widersprechende Thatsachen auf folgende Weise. Berthollet nahm an, dass, wenn gleiche Mengen zweier Körper *b* und *c* auf einen dritten *a* einwirken, sie sich im Allgemeinen im Verhältniss ihrer Affinitätsgrösse in den Körper *a* theilen, dass aber, wenn das Gewicht von *c* z. B. verdoppelt werde, damit auch seine Affinität verdoppelt werde, weil die Zahl der einwirkenden Theilchen von *c* verdoppelt ist. Das Product der relativen Affinitätsgrösse eines Körpers in sein Gewicht, oder seine absolute Verwandtschaftsgrösse nannte Berthollet die *chemische Masse* des Körpers. Eine solche Vertheilung von *a* zwischen *b* und *c* nach der chemischen Masse, welche *b* und *c* ins Spiel bringen, findet jedoch nach ihm nicht immer statt; vielmehr bringen andere Kräfte, namentlich Cohäsion und Elasticität häufig Aenderungen hervor, indem sie allmähig *b* oder *c*, oder *ab* oder *ac* aus dem

Affinitäts-Conflict entfernen und dadurch immer wieder neue Zersetzungen veranlassen, bis *a* entweder bloß mit *b* oder bloß mit *c* vereinigt ist. So wird, in dem angeführten Fall, metallisches Eisen durch einen Strom von Wasserdampf oxydirt und Eisenoxyd durch einen Strom von Wasserstoffgas reducirt, weil die Producte der Oxydation oder der Reduction immer weggeführt werden und daher der Verwandtschaft der nachfolgenden Masse nicht entgegenwirken können. In einem *verschlossenen* Gefäße würde sich die Sache ganz anders verhalten, weil das Gas (Wasserstoffgas in dem einen, Wassergas in dem andern Fall) nicht durch neues Gas ersetzt wird. Hier würde immer nur eine partielle Oxydation oder Reduction statt finden und aufhören, sobald Wasserstoffgas und Wasserdampf auf der einen, und metallisches und oxydirtes Eisen auf der andern Seite in einem solchen Verhältniss sich befänden, dass sie einander das Gleichgewicht halten.

Wir haben in vielen Beispielen gesehen, dass Körper in dem Augenblick, in welchem sie aus einer Verbindung frei werden, im Allgemeinen weit geneigter sind, Verbindungen mit andern Körpern einzugehen, als wenn sie bereits die Gasform angenommen haben, und dass sich manche Verbindungen auf diese Weise darstellen lassen, die auf andere Weise nicht erhalten werden können. Wir haben diese Erscheinungen mit dem Ausdruck: *status nascens* bezeichnet, der jedoch als eine *qualitas occulta* zu betrachten war, insofern man sich keine Vorstellung von dem Zustand eines Körpers machen kann, der, sobald er frei ist, d. h. in keiner Verbindung sich mehr befindet, seiner Natur nach gasförmig ist und dessen Verbindungen mit andern Körpern doch die der Gasform inhärirende Elasticität kein Hinderniss in den Weg legen soll. Die Erscheinungen des *status nascens* finden nun aber ihre Erklärung ganz ungezwungen in dem eigenthümlichen elektrischen Zustande, in welchem die Körper aus einer Verbindung hervortreten, und der ihre Verbindungsfähigkeit erhöht, wie man denn auch an der Bildung von einigen Wasserstoffmetallen

und Superoxyden unter dem Einfluss der Kette sieht, dass ein elektrischer Zustand Verbindungen hervorzubringen vermag, die auf andere Weise nicht hervorgebracht werden können.

Es erklärt sich ferner, wie es kommt, dass Wasser durch gewisse Metalle (Eisen, Zink) bei der gewöhnlichen Temperatur nicht zersetzt wird, dass aber Zersetzung eintritt, wenn man zu dem Wasser eine Säure hinzufügt, die übrigens selbst keine Zersetzung erleidet. Wenn man sagt, die Verwandtschaft der Säure zu dem Metalloxyd begünstige die Zersetzung des Wassers, so ist damit nichts erklärt, denn diese Verwandtschaft kann nur wirksam seyn, wenn das Metalloxyd schon gebildet, d. h. wenn das Wasser schon zersetzt ist, da sich das Metalloxyd auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers bildet. Man kann sich nun aber vorstellen, dass der elektrische Gegensatz des Wassers, dem Ganzen oder den Bestandtheilen desselben nach betrachtet, gegen das Metall nicht stark genug sey, um eine Verbindung oder Zersetzung zwischen ihnen hervorzurufen, dass aber durch Zusatz einer (elektronegativen) Säure zu dem Wasser die Elektronegativität des Wassers bedeutend verstärkt, und damit ein in entsprechendem Grade erhöhter elektropositiver Zustand in dem Metall hervorgerufen werde, wodurch dieses jetzt die Kraft erhalten kann, den Sauerstoff des Wassers vom Wasser loszureissen und sich dann als Oxyd mit der ganzen Säure und oft noch mit Wasser dazu, zu verbinden.

Wir haben gesehen, wie sich die Erscheinungen des status nascens aus dem elektrischen Zustand erklären lassen, in welchem sich die Körper bei ihrem Freiwerden aus Verbindungen befinden. In der That muss, da nach der elektrochemischen Theorie der elektrische Gegensatz der Körper deren Verbindung bedingt, ein dauronder elektrischer Zustand, in welchen man die Körper künstlich versetzt, je nach den Umständen chemische Verbindungen hindern

oder befördern. Dieses wird durch die Erfahrung vollkommen bestätigt.

Was die *Beförderung* chemischer Verbindungen betrifft, so gibt die galvanische Säule hiefür mehrere Belege, indem verschiedene Verbindungen, z. B. Wasserstoffmetalle, Superoxyde, die auf andere Weise nicht hervorgebracht werden können, unter dem Einfluss des Stroms sich bilden. — Was die *Verhinderung* chemischer Verbindungen betrifft, so zeigt sich diese in sehr vielen Fällen, die zum Theil ein sehr grosses praktisches Interesse darbieten. Eisen z. B. oxydirt sich in lufthaltigem Wasser; legt man nun ein Eisenblech für sich, ein anderes aber in Berührung mit Zink in Wasser, so zeigt sich letzteres nach mehreren Tagen noch blank, während ersteres mit Rost überzogen ist. Die Erklärung ist sehr einfach. Das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff der in dem Wasser enthaltenen Luft, weil es positiv gegen denselben ist. Durch seine Berührung mit Zink wird aber das Eisen negativ elektrisch, daher wird die positive El., welche das Eisen mit dem Sauerstoff annimmt, mehr oder weniger durch die negative El. neutralisirt, die es mit dem Zink annimmt, und auf diese Weise die Neigung des Eisens, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, geschwächt oder aufgehoben werden.

Eine Abänderung dieses Versuchs ist folgende. Man taucht in ein mit verdünnter Kochsalzauflösung gefülltes Gefäss ein Eisenblech, in ein anderes ähnliches ein Zinkblech, und verbindet beide Metalle durch irgend ein Metall, die Gefässe aber durch mit Kochsalzauflösung befeuchtete Baumwolle. Nach mehreren Tagen zeigt sich das Eisen noch blank. — Würde man bei diesem Versuch die Flüssigkeit der Gefässe *nicht* durch feuchte Baumwolle in Verbindung setzen, so würde die Flüssigkeit des Gefässes, in welchem sich das Eisen befindet, bald den elektrischen Zustand des Metalls annehmen, und der Sauerstoff der Flüssigkeit in demselben Grade, wie das Me-

tall, an Negativität zunehmen, so dass das *Verhältniss* ihrer Wirkungen auf einander dasselbe bleiben müsste, wie wenn sie sich im unelektrischen Zustande befänden; das Eisen würde sich wenigstens nach kurzer Zeit gerade so oxydiren, als wäre es nicht mit Zink verbunden. Ist dagegen die Kette geschlossen, so wird die El., welche die Flüssigkeit vom Eisen aus erhält, beständig von der andern Seite her neutralisirt.

Man kann also Metalle dadurch, dass man sie mit einem elektropositiveren Metall combinirt, gegen Oxydation schützen, indem sie durch eine solche Combinirung elektro-negativ werden, und ihre Neigung, sich mit dem elektronegativen Sauerstoff zu verbinden, vermindert oder ganz aufgehoben wird; Eisen z. B. durch Zink; Kupfer durch Eisen, Zink oder Zinn,

Man kann aber die Metalle auch dadurch gegen Oxydation schützen, dass man die *Elektronegativität des Wassers* durch elektropositivere Materien, die man in demselben auflöst, vermindert, wodurch in entsprechendem Grade die Elektropositivität des Metalls, und damit seine Neigung, sich mit dem elektronegativen Sauerstoff zu verbinden, vermindert wird. Dieses geschieht, wenn man zu dem Wasser alkalische Substanzen, z. B. Ammoniak, Kali, Kalk, fügt. Schon ein geringer Zusatz von Ammoniak verhindert die Oxydation des Eisens im Wasser auf mehrere Stunden. Auch Kupfer, welches so leicht unter Salzaufösungen sich oxydirt, wird nur sehr wenig angegriffen, wenn dieselben mit einfach-kohlensaurem Kali versetzt werden.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass schon eine sehr kleine Menge des positiven Metalls hinreicht, eine grosse Fläche des negativen Metalls zu schützen. Davy hat hievon eine sehr glückliche Anwendung gemacht, um den Kupferbeschlag der Schiffe gegen das Zerfressen zu sichern; er wandte hierzu Eisen oder Zink an. Betrug die Fläche des metallischen Beschützers $\frac{1}{45}$ bis $\frac{1}{100}$ von der Fläche des Ku-

pfers, so fand weder Zerfressung noch Abnahme am Gewicht des Kupfers statt; bei geringerer Menge des ersteren, z. B. $\frac{1}{200}$ bis $\frac{1}{400}$ erlitt jedoch das Kupfer einen Verlust, der um so grösser war, als die Fläche des schützenden Metalls geringer genommen ward. Hierbei ist jedoch der Umstand zu beachten, dass durch eine solche Combinirung von Kupfer mit einem positiveren Metall eine durch das Meerwasser geschlossene einfache Kette gebildet wird, in welcher das Kupfer den negativen Pol bildet, an welchem sich daher die basischen Substanzen der in dem Meerwasser gelösten Salze, wie Kalk, Bittererde, die sich dann mit Kohlensäure oder Wasser verbinden und unauflöslich werden, (kohlensaurer Kalk, kohlensaure Bittererde, Bittererdehydrat) absetzen, und zu Anhaftungen von Vegetabilien und Seethieren Veranlassung geben, wodurch das Schiff in seinem Laufe sehr gehemmt wird. Die chemische Wirkung dieser einfachen Kette, folglich der Absatz eines erdigen Ueberzugs, ist um so grösser, je grösser bis auf einen gewissen Grad die Fläche des positiven Protectors (Schützers) gegen die Fläche des Kupfers genommen wird. Bei Anwendung von Zink oder Eisen zu $\frac{1}{35}$ bis $\frac{1}{80}$ von der Oberfläche des Kupfers war dieses letztere Metall nach einigen Monaten mit einem weissen Ueberzug bedeckt; betrug aber die Oberfläche des Protectors von Zink oder Gusseisen weniger als $\frac{1}{250}$ von derjenigen des Kupfers, so bildete sich jener erdige Ueberzug nicht, es setzten sich keine Seegewächse an das Kupfer an, und die Oberfläche des Kupfers blieb rein, ungeachtet es in einem geringeren Grade gelöst worden war. Da die Oxydation des Protectors hauptsächlich auf der in dem Wasser eingeschlossenen Luft beruht, so wird der Protector selbst viel langsamer zerfressen, wenn er *inwendig* angebracht wird, als wenn er sich *auswendig* befindet, wo er beständig von mit Luft gesättigtem Wasser bespült wird. Da ferner die Erfahrung lehrte, dass die

schützende Kraft auf weitere Entfernung hin abnimmt, so fand es Davy möglich, an verschiedenen Stellen des Kupferbeschlags Protectoren anzubringen.

Die elektrochemische Theorie setzt, wie wir gesehen haben, ein elektromotorisches Verhalten *aller* Körper voraus, welche überhaupt chemisch auf einander einzuwirken vermögen; hieraus entspringen dann aber die oben S. 911. angedeuteten Schwierigkeiten und Widersprüche. Fechner sucht diese Widersprüche durch folgende Ansicht zu beseitigen. „Da in allen Fällen, wo eine wirksame Strömung „statt findet, zugleich eine Ueberführung der entgegengesetzten elektrischen Bestandtheile der Flüssigkeiten nach den entgegengesetzten Polen erfolgt, und wo diese Ueberführung nicht statt findet, die Flüssigkeit nicht anders als wie ein Nichtleiter oder wie ein *metallischer* Leiter in die Kette tritt, d. h. blos einen beharrlichen Zustand des Gleichgewichts zur Folge hat, wie z. B., wenn concentrirte Schwefelsäure oder reines Brom in die Kette tritt; da die Bestandtheile der Flüssigkeiten in ihrem Uebergange nach den entgegengesetzten Polen die Elektricitäten nothwendig mit sich führen, die ihnen vermöge ihrer wechselseitigen Berührung unter einander zukommen, und da die positiven Bestandtheile nach dem negativen, die negativen Bestandtheile nach dem positiven Pol der Kette hingeführt werden, so bringen sie ganz dieselbe Richtung der Strömung hervor, die man erhält, wenn man, bei vernachlässigter elektromotorischer Wirksamkeit der Flüssigkeiten, ein *eigenthümliches Leitungsvermögen* derselben für den Strom annehmen wollte, vermöge dessen sie die El. des positiven und negativen Pols nach entgegengesetzten Richtungen durch sich hindurch liessen.

„Diese Ansicht macht daher die chemische Wirkung

„nicht von der Strömung der El., sondern vielmehr die
 „Strömung der El. von der chemischen Wirkung, d. h. von
 „der Anziehung abhängig, welche entgegengesetzt elektri-
 „sche Theilchen auf einander ausüben. Wo diese Anzie-
 „hung erfolglos ist, ist auch die Strömung verschwunden,
 „und es tritt blos der beharrliche Gleichgewichtszustand ein,
 „wie er Gliedern, die unter demselben Gesetz der Spannungs-
 „reihe stehen, zukommt.“

Durch diese Ansicht wird die Contactstheorie des Galvanismus mit der chemischen Theorie gewissermassen ausgeglichen. Die durch die Berührung heterogener Metalle entwickelte El. bleibt immer noch eine Hauptbedingung der Wirksamkeit einer voltaschen Kette, insofern sie durch ihre Anziehungen und Abstossungen die Zersetzung der Flüssigkeiten möglich macht. Die zweite Hauptbedingung aber ist die Zersetzbarkeit der Flüssigkeiten selbst durch diese durch die Berührung der Metalle entwickelte El., weil erst, wie wir gesehen haben, in Folge wirklich eingetretener Zersetzung eine Strömung erfolgt. Ist diese El. zu schwach, um eine Zersetzung der Flüssigkeiten zu bewirken, mit andern Worten: äussern die Metalle, ungeachtet ihrer freien Elektricitäten, keine chemische Einwirkung auf die Flüssigkeiten, so findet auch keine Strömung statt, weil dann keine Elektricitäten nach den Polen hingetragen werden.

So erklärt sich nun die Strömung in der geschlossenen Kette und die damit verbundene Zersetzung der Flüssigkeiten, indem die Elektricitäten, welche durch die Bestandtheile der Flüssigkeiten den Polen zugeführt werden, durch die entgegengesetzte El. der Pole beständig neutralisirt werden, mithin die Zersetzung der Flüssigkeit durch die El. der Pole beständig erneuert wird.

Dieser Ansicht ist die von Faraday entdeckte Thatsache (vergl. S. 629.) sehr günstig, dass Körper, welche überhaupt einer Zersetzung fähig sind, in ihrem starren Zu-

stand durch die voltasche Säule nicht zersetzt werden, im Allgemeinen aber eine Zersetzung erleiden, wenn sie in tropfbar-flüssigem Zustand in den Kreis der Kette gebracht werden. Im starren Zustand kann nemlich die Zersetzung der Körper desswegen nicht erfolgen, weil ihre Theilchen der Beweglichkeit ermangeln, mithin keine Ueberführung der Elektricitäten nach den Polen statt finden kann. Einige Ausnahmen sind in dieser Beziehung recht merkwürdig: z. B. Operment, Realgar, Zinkjodid, Zinnchlorid, Arsenikchlorür, lauter Körper, von denen man erwarten sollte, dass sie zersetzt werden sollten, werden, in den Kreis der Kette gebracht, auch im tropfbar-flüssigen Zustand nicht zersetzt und unterbrechen die Strömung.

Man sieht übrigens leicht, wie die erwähnte Ansicht Fechner's nach der Faraday'schen Theorie von der elektrochemischen Zersetzung modificirt werden müsste. In dieser letzteren Theorie würd eine anziehende oder abstossende Kraft der Pole nicht angenommen: die von den sogenannten Polen in die zersetzt werdende Flüssigkeit einströmenden EE. würden die innere Corpuscularaction hervorbringen, vermöge welcher die entgegengesetzt elektrisirten Bestandtheile an die Grenzen der Flüssigkeit geführt würden, dort die EE. der Pole neutralisirten und so die Strömung unterhielten.

Die ungeschlossene Säule, so wie die geöffnete einfache Kette, befindet sich in einer andern Lage; in einer solchen können die chemischen Zersetzungen nicht in derselben Art, wie in der geschlossenen, erfolgen; wie denn auch die Erfahrung zeigt, dass die Metalle einer ungeschlossenen Säule ohne alle Vergleichung weniger stark angegriffen werden, als die einer geschlossenen. Stellen wir uns ein Zinkkupfer Plattenpaar vor, das auf den abgewendeten Flächen mit feuchtem Papier belegt ist, also eine geöffnete einfache Kette, so wird sich die Flüssigkeit auf jeder Seite sehr bald

gleichartig und gleich stark mit dem Metall, an welchem sie anliegt, laden, und in diesem Zustand erhalten, insofern sie keine entgegengesetzte El. zur Neutralisation, oder keine Ableitung zur Entziehung ihrer erlangten El. findet. Es wird also auf diese Weise zuletzt kein grösserer elektrischer Gegensatz zwischen den Metallen und der Flüssigkeit oder ihren Bestandtheilen statt finden können, als ihnen an sich, d. h. ohne Mitwirkung der durch die Berührung der heterogenen Metalle erregten El., zukommt.

Ich glaube übrigens bei einem Gegenstande nicht länger verweilen zu dürfen, der noch viel zu wenig erforscht ist, um schon jetzt zur Entscheidung gebracht werden zu können. Ich bemerke blos noch, dass wenn die Flüssigkeiten, wegen ihrer elektromotorischen Wirksamkeit auf die Metalle, dem allgemeinen Gesetz der galvanischen Spannungsreihe unterworfen sind, auch den Polen einer ungeschlossenen Säule keine stärkere El. zukommen sollte, als den entsprechenden Platten eines *einzelnen* Plattenpaars; denn man mag zwischen zwei heterogene Metalle *A* und *B* noch so viele beliebige Metallplatten einbringen, immer wird die Art und Stärke der El. von *A* die nemliche bleiben, als wenn es *B* direct berührte. — Man kann blos Das mit Bestimmtheit behaupten, dass die Verschiedenheiten einer aus blos festen Leitern errichteten Säule und einer solchen, in welche auch Flüssigkeiten eingehen, auf der Verschiedenheit der Natur des festen und des flüssigen Zustandes der Körper beruhen müssen,

Elektropositive und elektronegative Körper.

Die relative Elektropositivität und Elektronegativität der Körper lässt sich, wie wir gesehen haben, auf verschiedenen Wegen ausmitteln; bei Metallen namentlich 1) durch die Untersuchung der Art von El., welche sie bei ihrer gegenseitigen Berührung erregen; 2) durch die Beobachtung ihres Verhaltens als Glieder der thermoelektrischen Kette; bei nicht-metallischen Körpern vorzüglich durch das Verhalten ihrer Verbindungen in der hydroelektrischen Kette.

Die Resultate, welche die Physiker durch Versuche der ersten Art erhalten haben, weichen zum Theil sehr bedeutend von einander ab, indem einem und demselben Metall oft sehr verschiedene Stellen in der galvanischen Spannungsreihe angewiesen werden; und was die zweite Art von Versuchen betrifft, so haben wir gesehen, dass, sofern man annimmt, der Strom gehe *immer* von der erhitzten oder *immer* von der kalten Stelle aus, die so gewonnenen Resultate mit den durch die erste Art von Versuchen erhaltenen eben so oft in Widerspruch gerathen, als sie mit denselben übereinstimmen. Will man auf der andern Seite diese beiderlei Resultate dadurch in Harmonie mit einander bringen, dass man annimmt, der Strom in der thermoelektrischen Kette gehe bald von der erwärmten, bald von der kalten Stelle aus, so lässt sich natürlich aus den Versuchen mit der thermoelektrischen Kette gar kein neues Resultat hinsichtlich der Folgereihe der Metalle ihren elektrischen Beziehungen nach gewinnen, denn die Versuche selbst werden dann ja blos den Resultaten der ersten Art von Versuchen angepasst. Ausserdem hat man gefunden, dass das Verhalten der Metalle in der thermoelektrischen Kette oft durch geringe Beimengungen fremder Metalle sich sehr bedeutend ändert.

Den Mangel an Uebereinstimmung zwischen beiderlei Resultaten wird man aus folgenden Reihen übersehen, von denen n^o. 1. die elektrischen Verhältnisse der Metalle, wie sie sich aus ihrer gegenseitigen Berührung ergeben, n^o. 2. die elektrischen Beziehungen derselben darstellt, wie sie sich aus ihrem Verhalten in der thermoelektrischen Kette, unter der Voraussetzung, dass der Strom immer von der erhitzten Stelle ausgehe, ableiten lassen. Beide Reihen beginnen mit dem elektropositivsten und endigen mit dem elektronegativsten Metall, und in n^o. 2. sind diejenigen Metalle, deren Stelle sich durch kleine Beimengungen fremder Körper ändert, mit einem ? bezeichnet, ohne dass man übrigens in allen Fällen bis jetzt anzugeben wüsste, von welcher fremden Beimengung es abhängt, dass ein Metall seine Stelle in der Reihe ändert.

Nr. 1.

Positives Ende.

Kalium
Baryum
Zink
Cadmium
Mangan
Blei
Zinn
Eisen
Nickel
Kupfer
Wis smuth }
Antimon }
Arsenik }
Quecksilber
Silber
Gold

Nr. 2.

Positives Ende.

Wissmuth
Nickel
Platin ?
Kupfer ?
Mangan
Kupfer ?
Platin ?
Quecksilber
Blei
Zinn
Platin ?
Kupfer ?
Rhodium
Iridium
Gold
Silber

Platin	Zink
Iridium	Kupfer ?
Rhodium	Platin ?
	Cadmium
	Eisen
	Arsenik
	Antimon

Es versteht sich von selbst, dass, wenn man annehmen wollte, der Strom in der thermoelektrischen Kette gehe immer von der *kalten* Stelle aus, die Reihe n^o. 2. gerade in umgekehrter Ordnung aufgestellt werden müsste.

Solche Reihen bieten zunächst [für den *Chemiker* kein besonders grosses Interesse dar, da die Metalle im Allgemeinen so wenig Neigung haben, innige Verbindungen mit einander einzugehen, und solche Verbindungen, wenn sie auch existiren, entweder keine, oder jedenfalls wenig charakterisirte weitere Verbindungen zu bilden vermögen.

Das elektrische Verhältniss der Metalle wird für den Chemiker erst dann wichtig, nachdem sich dieselben mit einem nicht-metallischen Element, namentlich mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. s. f. verbunden haben, insofern erst diese Verbindungen es sind, welche theils mit Verbindungen anderer Metalle, theils mit Verbindungen nicht-metallischer Elemente mit denselben oder analogen Elementen, wie die, mit welchen die Metalle verbunden sind, innige Vereinigungen einzugehen vermögen.

So haben z. B. die Verbindungen des Arsens mit andern Metallen, die Verbindung des Platins mit Kalium u. s. f., kein besonderes Interesse. Diese Verbindungen gehen auch wenigstens keine bestimmt charakterisirte Verbindungen mit andern Körpern ein; aber die Sauerstoffverbindungen des Arsens,

die Verbindung des Platins mit Chlor u. s. f. bilden, erstere mit den Sauerstoffverbindungen anderer Metalle, letztere mit dem Chlorkalium sehr innige Verbindungen.

Die sicherste Art, über die elektrischen Beziehungen der Körper Aufschluss zu erhalten, ist die, ihr Verhalten im Kreise der voltaschen Kette zu untersuchen. Wenn ein zusammengesetzter Körper unter dem Einfluss der Kette in seine näheren Bestandtheile oder in Elemente zersetzt wird, so wird derjenige Bestandtheil, welcher nach der Seite zu wandert, wo die positive El. einströmt, negativ seyn in Beziehung auf den andern Bestandtheil, welcher nach der entgegengesetzten Seite hin sich bewegt, wo die negative El. einströmt. Sind diese beiden Bestandtheile Elemente, so wird dieses Verhalten im Kreise der Kette über das gegenseitige elektrische Verhältniss dieser Elemente entscheiden; sind sie dagegen selbst noch zusammengesetzt, z. B. aus zwei verschiedenen Radicalen, die aber mit einem und demselben Element verbunden sind, so wird man durch dieses Ergebniss zwar wohl über das elektrische Verhältniss der beiden noch zusammengesetzten Bestandtheile, nicht aber über das elektrische Verhalten der beiden Radicale dieser Bestandtheile belehrt werden. — Wenn man z. B. die Schwefelsäure im Kreise der Kette sich in Schwefel, der am negativen, und in Sauerstoff, der am positiven Pol ausgeschieden wird, zersetzen sieht, so kann man hieraus schliessen, dass der Schwefel positiv gegen Sauerstoff sey. Wenn aber im Wasser gelöstes schwefelsaures Kali in Schwefelsäure zersetzt wird, die am positiven, und in Kali, das am negativen Pol sich ansammelt, so wird man zwar hieraus schliessen dürfen, dass die Schwefelsäure negativ gegen Kali sey, aber man wird *hierdurch* noch nicht zu dem Schluss berechtigt, dass auch der Schwefel negativ gegen Kalium sey.

Es kommt nemlich in Betracht, dass das elektrische Verhältniss eines Körpers durch dessen Verbindung mit ver-

schiedenen Quantitäten eines andern Körpers sich ganz ändern kann. Das Mangan z. B. ist ein elektropositives Metall; es bildet mit einer gewissen Menge von Sauerstoff eine sehr kräftige Salzbasis, die mithin nicht blos gegen die Säuren, sondern auch gegen sehr viele Salzbasen elektropositiv ist; mit einer grösseren Menge Sauerstoff verbunden bildet es ein Superoxyd, welches Leiter der El. ist, und dessen elektrische Verhältnisse mithin durch die Berührungsmethode erforscht werden können; man findet dann, dass dieses Superoxyd die unterste Stelle in der galvanischen Spannungsreihe einnimmt, d. h. in sehr hohem Grade elektronegativ ist, während das metallische Mangan eine der obersten Stellen in dieser Reihe behauptet, d. h. in sehr hohem Grade elektropositiv ist. Mit noch mehr Sauerstoff als im Superoxyd verbunden, bildet endlich das Mangan Säuren, d. h. Verbindungen, die noch mehr elektronegativ sind, als das Superoxyd.

Wenn also die Schwefelsäure z. B. elektronegativ ist gegen Kali, so wird man hieraus noch nicht schliessen dürfen, dass auch Schwefel negativ gegen Kalium sey, denn die Schwefelsäure könnte möglicherweise nur deswegen negativ gegen Kali seyn, weil in einem Atom Schwefelsäure 1 Atom Schwefel mit 3 At. Sauerstoff, in einem Atom Kali aber 1 At. Kalium nur mit 1 At. Sauerstoff verbunden ist; es liesse sich als möglich denken, dass eine Verbindung von 1 At. Schwefel mit 1 At. Sauerstoff positiv gegen Kali seyn könnte, was übrigens nicht der Fall ist, da auch die unterschweflige Säure, die 1 At. Schwefel auf 1 At. Sauerstoff enthält, als Säure negativ gegen Kali ist.

In der That lehrt die Erfahrung, dass ein elektropositiver Körper im Allgemeinen um so weiter in der elektrischen

schen Reihenfolge herabrückt, d. h. um so mehr an Negativität zunimmt, je mehr er sich selbst mit einem, ihm an Negativität vorangehenden Körper verbunden hat, und dass umgekehrt Verbindung eines Körpers mit einem positiveren Körper die Positivität des ersteren erhöht. So findet man namentlich, dass die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Jod, Schwefel, Phosphor negativer als die Metalle selbst sind, und das schon angeführte Beispiel des Mangans liefert den schlagendsten Beweis dafür, dass mit zunehmender Menge des Sauerstoffs die Positivität des Metalls abnimmt; man findet sogar, dass ein an der Luft nur matt gewordenes Metall sich gegen dasselbe, aber blanke Metall, negativ verhält.

Eine merkwürdige, aus elektrochemischen Grundsätzen unerklärliche Ausnahme von diesem Gesetz machen die Amalgame und Legirungen, von welchen die meisten in der elektrischen Reihenfolge entweder *unter*, oder *über* die Metalle zu liegen kommen, aus welchen sie bestehen, so dass eine Legirung eines positiven mit einem negativen Metall entweder negativer als das negative oder positiver als das positive sich verhält; nur in einer geringeren Anzahl von Fällen kommt die Legirung *zwischen* die beiden Metalle, aus welchen sie besteht, in der elektrischen Reihenfolge zu liegen.

Der *Physiker* pflegt die elektrischen Verhältnisse der Körper von einem andern Standpunkt aus zu betrachten, als der *Chemiker*, und man muss sich vor Allem diese verschiedenen Standpunkte klar machen, wenn man die Widersprüche beseitigen will, die in dieser Beziehung statt zu finden scheinen.

Der Physiker betrachtet die elektrischen Beziehungen der Elemente und der Verbindungen dieser Elemente mit andern Elementen *an sich*, d. h. er sucht die elektrischen Verhältnisse eines Elements in keine Verbindung zu setzen mit den elektrischen Verhältnissen der Verbindungen dieses Elements; ihm ist ein elektropositives Metall zunächst nur als solches, als Metall, positiv, und wenn er es positiv nennt, so spricht er damit nichts über die elektrischen Beziehungen der *Verbindungen* dieses Metalls aus, welche vielmehr positiv oder negativ seyn können; das Mangan und Manganoxydul z. B. sind ihm elektropositiv, das Mangansuperoxyd und die Mangansäuren dagegen elektronegativ, weil die beiden ersteren nach dem positiven, die beiden letzteren nach dem negativen Ende der elektrischen Reihenfolge zu liegen; ihm ist ferner Arsenik positiv gegen Silber, aber Arsensäure negativ gegen Silberoxyd, und diese Thatsache hat für ihn nichts Auffallendes, da in der Arsensäure 1 At. Arsenik mit $2\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, in dem Silberoxyd aber 1 At. Silber mit 1 At. Sauerstoff verbunden ist, mithin die grössere Menge des elektronegativen Elements in der Arsensäure die grössere Elektronegativität dieser Säure genügend erklärt.

Der Chemiker dagegen betrachtet die elektrischen Verhältnisse der Körper nicht allein an sich, sondern auch in ihren Beziehungen zu den elektrischen Verhältnissen der Verbindungen, welche sie mit andern Elementen, namentlich mit dem Sauerstoff, eingehen; ihm sind elektropositive und elektronegative Elemente solche, welche nicht gerade nothwendig an sich, als Elemente, sondern hauptsächlich in den *meisten* ihrer Verbindungen, namentlich mit dem Sauerstoff, positiv oder negativ sind. Auf diesen letzteren Umstand nimmt der Chemiker sogar viel mehr als auf den ersteren Rücksicht, und wenn ein Element positiv gegen

ein anderes sich verhält, die Verbindungen des ersteren mit Sauerstoff aber negativ gegen die Verbindungen des letzteren mit Sauerstoff sich verhalten, so ist ihm das erstere Element negativer als das letztere. Positive Elemente sind ihm also solche, welche mit Sauerstoff vorzugsweise Salzbasen, negative Elemente dagegen solche, welche mit Sauerstoff vorzugsweise Säuren bilden. Diejenigen positiven Elemente, welche die stärksten Basen bilden, sind ihm positiver, als die, welche schwächere Basen bilden. Da alle nicht-metallische Elemente, mit alleiniger Ausnahme des Wasserstoffs, entschiedene Säuren und keine Salzbasen bilden, so sind ihm alle diese Elemente negativ. Das Arsenik, welches bloß Säuren und keine Salzbasen bildet, ist negativ, negativer als Silber, weil es nur ein Silberoxyd, keine Silbersäure gibt, und ungeachtet das Arsenik in der galvanischen Spannungsreihe über dem Silber steht, d. h. positiver als Silber ist. Jedem einzelnen Element seine bestimmte Stelle in der von dem chemischen Standpunkt aus betrachteten elektrischen Reihenfolge anzuweisen, ist aber für jetzt noch nicht möglich; ja selbst gegen die allgemein angenommene absolute Elektronegativität des Sauerstoffs lassen sich Zweifel erheben, indem zwar, bei der Zersetzung der Sauerstoffsäuren des Chlors durch die voltasche Säule, das Chlor am negativen, der Sauerstoff am positiven Pol sich ansammelt, mithin Chlor positiv gegen Sauerstoff erscheint, auf der andern Seite aber das Chlor den Sauerstoff aus seinen Verbindungen mit den Alkalimetallen in der Hitze austreibt, und sich mit dem Metall verbindet, folglich negativ gegen Sauerstoff erscheint.

Uebersieht man die oben S. 941. von dem physikalischen Standpunkt aus aufgeführte elektrische Reihenfolge der Metalle n^o. 1, so ergibt sich das allgemeine Resultat, dass diese elektrische Reihenfolge wenigstens ungefähr mit der-

jenigen Reihenfolge übereinkommt, bei welcher die Metalle nach der Leichtigkeit, mit welcher sie sich oxydiren, aufgestellt werden; die am leichtesten oxydirbaren Metalle, Kalium, Baryum, Zink, u. s. f. nehmen die obersten, die am schwersten oxydirbaren, wie Silber, Gold, Platin u. s. f. die untersten Stellen der Reihe ein. Wenn auch einige Ausnahmen in dieser Beziehung statt finden, so sind diese von keiner grossen Bedeutung, da wir wissen, dass der Zustand der Aggregation der Körper einen sehr grossen Einfluss auf die Oxydirbarkeit derselben ausübt, dass z. B. Eisen in einem gewissen Zustand schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft sich entzündet. — Dass die elektropositiveren Metalle im Allgemeinen sich leichter oxydiren, ist ein Resultat, welches die elektrochemische Theorie im Voraus erwarten lässt, da die elektrische Differenz zwischen diesen Metallen und dem negativen Sauerstoff die grösste ist.

Betrachtet man dagegen die Sache von dem chemischen Standpunkt aus, so nimmt man vielmehr auf den elektrischen Charakter der Sauerstoffverbindungen der Metalle Rücksicht; man nennt ein Metall negativ in Beziehung auf ein anderes, wenn ersteres durch seine Verbindung mit Sauerstoff vorzugsweise Säuren, letzteres Basen bildet, unbekümmert um das elektrische Verhalten der Metalle gegen einander selbst, unbekümmert daher auch darum, ob ersteres sich *leichter* oxydire als letzteres. Im Allgemeinen werden freilich elektronegative Metalle mehr geneigt seyn, mit dem negativen Sauerstoff elektronegative Verbindungen, d. h. Säuren, zu bilden, als elektropositive Metalle; aber selbst die elektronegativsten Metalle sind immer noch in Beziehung auf den absolut elektronegativen Sauerstoff in hohem Grade positiv, und da das elektrische Ver-

hältniss der Verbindung nicht allein von dem Metall, sondern eben so sehr von der Menge des Sauerstoffs abhängt, mit welcher sich das Metall verbindet, so begreift man wohl, wie ein elektropositiveres Metall eine Säure, d. h. eine negative Verbindung bilden kann, während ein elektronegativeres eine Basis bildet, warum daher ersteres negativ in Beziehung auf letzteres, *vom chemischen Standpunkt aus*, genannt werden muss.

Wir kennen die Ursache nicht, warum ein Metall, ungeachtet es positiver als ein anderes ist, mit Sauerstoff dennoch vorzugsweise Säuren bildet, während das letztere vorzugsweise Basen bildet, warum z. B. das positivere Arsenik bloß Säuren, das negativere Silber dagegen bloß eine Basis bildet; wir können bloß die Vermuthung aufstellen, dass dieses von der grösseren Anzahl Sauerstoffatome herühren möchte, womit sich das Arsenik verbindet, wobei wir aber wiederum keinen Grund anzugeben vermögen, warum nicht das Arsenik auch mit einer geringeren Anzahl von Sauerstoffatomen sich verbinden und eine Basis bilden kann.

Wenn wir somit allerdings erwarten dürfen, dass die elektropositiven Metalle im Allgemeinen vorzugsweise Basen, die elektronegativen vorzugsweise Säuren bilden, so gibt es doch auch mehrere Ausnahmen von dieser Regel, indem häufig ein elektropositiveres Metall vorzugsweise Säuren bildet, während ein elektronegativeres vorzugsweise Basen bildet. Solche Ausnahmen nun sind die Ursache der Abweichungen, welche zwischen den elektrischen Reihenfolgen statt finden, je nachdem sie von dem rein physikalischen oder von dem chemischen Standpunkt aus aufgestellt werden. Von dem letzteren Standpunkt gieng Berzelius

aus, der namentlich bei seinen Untersuchungen über die Verbindungen, welche er *Schwefelsalze* genannt hat, geleitet durch die elektrochemischen Verhältnisse, auf sehr wichtige Resultate geführt wurde, welche wir später erörtern werden.

Tübingen. Bei H. Laupp sind erschienen:

Abhandlungen (naturwissenschaftliche), herausgeg. v. einer Gesellschaft in Württemberg. 1. Bd. 1s Heft. m. 2 Steintafeln. gr. 8. br. 1826. 1 Thlr. 3 gr. 2 fl. 24 kr.

— — — 1. Bd. 2s Heft. 16 gr. 1 fl. 12 kr.

— — — — 3s Heft. 12 gr. 54 kr.

Berzelius (J.) Jahresbericht über die Fortschritte der phys. Wissenschaften. Aus dem Schwed. übersetzt von C. G. Gmelin. gr. 8. 1. Jahrg. 1822, 16 gr. 1 fl. 12 kr. 2. Jahrg. 1823, 15 gr. 1 fl. 3. Jahrg. 1824, 21 gr. 1 fl. 36 fr. — 4. Jahrg. übersetzt von Dr. Wöhler. 1825, 1 Thl. 8 gr. 2 fl. 24 kr. 5. Jahrg. 1826, 1 Thl. 10 gr. 2 fl. 30 fr. 6. Jahrg. 1827, 1 Thl. 12 gr. 2 fl. 36 fr. 7. Jahrg. 1828, 1 Thl. 16 gr. 2 fl. 48 fr. 8. Jahrg. 1829, 1 Thl. 12 gr. 2 fl. 30 fr. 9. Jahrg. 1830, 1 Thl. 10 gr. 2 fl. 30 fr. 10. Jahrg. 1831, 1 Thl. 8 gr. 2 fl. 24 fr. 11. Jahrg. 1832, 1 Thl. 16 gr. 48 fr. 12. Jahrg. 1833, 1 Thl. 12 gr. 2 fl. 36 fr. 13. Jahrg. 1834, 1 Thl. 2 fl. 18 gr. 3 fl.

— — — Register über d. 1—5 Jahrg. 1827 4 gr. 15 fr.

Brandeis (D. H.) medicin. Wörterbuch; enthaltend die etymolog. Erklärung der im Gebiete d. Arzneikunde vorkommenden griechischen Wörter, d. pathognom. Zeichen der Krankheiten u. biograph. Nachrichten v. d. bedeutendsten griech. u. röm. Aerzten. 2e durchaus umgearb. u. beträchtl. verm. Aufl. gr. 12. 1820. 2 Thlr. 5 fl. 30 kr.

Gmelin (C. G.) Versuche über die Wirkungen des Baryts, Strontians, Chroms, Molybdaens, Wolframs, Tellurs, Titans, Osmiums, Platins, Iridiums, Rhodiums, Palladiums, Nikels, Kobalts, Urans, Ceriums, Eisens und Mangans auf den thier. Organismus. gr. 8. geh. 1824. 12 gr. 54 kr.

Hundeshagen (J. C.) Lehrbuch der Forst- u. landwirthschaftlichen Naturkunde. 1e Abth. gr. 8. 1828. 18 gr. 1 fl. 24 fr. 2e Abth. Die Anatomie, der Chemismus und d. Physiologie der Pflanzen. 1829. 1 Thl. 12 gr. 2 fl. 36 fr. 3e Abth. Die Bodenkunde. 1830. 1 Thl. 8 gr. 2 fl. 24 fr.

Mohl (H.) über den Bau und das Winden der Ranken- und Schlinggewächse. M. Kupf. gr. 4. 1828. 1 Thlr. 16-gr. 3 fl.

— — — über die Poren des Pflanzen-Zellgewebes. Mit 4 Kupf. gr. 4. 1828. 16 gr. 1 fl. 12 kr.

Rengger (J. R.) physiolog. Untersuchungen üb. die thier. Haushaltung d. Insekten. gr. 8. 1817. 9 gr. 36 kr.

Sammlung medicin. Dissertationen von Tübingen. In Uebersetzung herausgeg. von Dr. Weber. 15 Stck. gr. 8. 1820. 1 Thlr. 1 fl. 45 fr.

2s Stck. gr. 8. 1821. 1 Thl. 6 gr. 2 fl. 15 fr.

3s Stck. gr. 8. 1821. 18 gr. 1 fl. 15 fr.

4s Stck. gr. 8. 1824. 21 gr. 1 fl. 32 fr.

5s Stck. gr. 8. 1829. mit Inhalt und Sachregister über die 5 Stücke. 1 Thlr. 4 gr. 2 fl.

- Schneider (Dr. P. J.) medicin.-pract. Adversarien am Kranken-
 bette gesammelt. 1e Lief. gr. 8. 1821. 1 Thlr. 16 gr. 3 fl.
- 2e Lief. mit 5 Tfln. in Stndrck. A. u. d. Tit.: Entwurf zu
 einer Heilmittellehre gegen psych. Krankheiten, oder Heilmitt-
 tel in Beziehung auf psych. Krankheitsformen. gr. 8. 1824.
 2 Thlr. 16 gr. 4 fl. 48 kr.
- 3e Lief. A. u. d. Titel: über den sporadischen Typhus u.
 d. Wechselfieber. gr. 8. 1826. 1 Thlr. 16 gr. 3 fl.
- über die Gifte in medicin.-gerichtl. u. medicin.-polizeili-
 cher Rücksicht, nebst einer Anleitung zur generellen und speci-
 ellen Behandl. der Vergifteten. Ein Handbuch für öffentl. u.
 gerichtl. Aerzte, Apotheker u. Rechtspfleger. 2e verm. u. verb.
 Aufl. gr. 8. 1821. 2 Thlr. 12 gr. 4 fl. 30 kr.
- die Haematomanie des ersten Viertels des 19n Jahrhundert.
 oder der Aderlass in histor. therapeut. und polizeil. Hinsicht.
 gr. 8. 1827. 2 Thlr. 6 gr. 4 fl.
- Struve (D.) commentatio de Phlegmasia alba dolente; quindecim
 observationes practicas continens. 2. maj. 1825. 16 gr. 1 fl. 12 kr.
- Turner (E.) Einleitung in die Gesetze der chemischen Verbind-
 ung und die Atomenlehre z. Selbstunterrichte, übers. und
 erweitert v. Steinbeis. gr. 8. 1828. 12 gr. 54 kr.

