

als bei niedriger. Die Zahl, die angibt, um den wievielten Teil seines Volumens bei 0° sich ein Körper bei der Erwärmung um 1° ausdehnt, nennt man seinen Ausdehnungs-Koeffizienten. Das Quecksilber dehnt sich bei der Erwärmung von 0 auf 100° um $0,0181$ seines ursprünglichen Volumens aus, sein Ausdehnungskoeffizient beträgt mithin $0,000181$. Ein Thermometer wird um so empfindlicher sein, je größer die Kugel, die zur Aufnahme des Quecksilbers dient und je enger die Kapillare ist, an der sich die Skala befindet. Jedoch ist zu berücksichtigen, daß sich auch das Glas beim Erwärmen ausdehnt, und daß daher das Steigen der Quecksilbersäule nicht genau der Volumenzunahme des Quecksilbers entspricht. Dazu kommt, daß die Ausdehnung der verschiedenen Glassorten verschieden ist. Diese Umstände werden bei der Herstellung der Thermometer allerdings berücksichtigt, doch erleidet das Glas bei längerem Gebrauch Veränderungen seiner Eigenschaften, so daß die Fixpunkte 0° und 100° nach längerer Zeit neu bestimmt werden müssen. Die aus Jenaer Glas gefertigten Thermometer können als wissenschaftlich genaue Instrumente betrachtet werden. Thermometer aus Jenaer Normalglas kommen heute mit von der technischen Reichsanstalt beglaubigtem Prüfungsschein in den Handel. Bedient man sich anderer Thermometer, so empfiehlt es sich, sie nach längerem Gebrauch mit einem Normalthermometer zu vergleichen. Es ist ferner die „thermische Nachwirkung“ zu beachten, d. h. die Eigenschaft des Glases, nach der Erwärmung auf höhere Temperatur nur sehr allmählich, häufig erst nach mehreren Tagen, in den früheren Zustand zurückzukehren, was zur Folge hat, daß das Thermometer nach starkem Erhitzen zu niedrige Werte anzeigt. Die Instrumente aus Jenaer Normalglas zeigen die thermische Nachwirkung in viel geringerem Grade. Ein lang andauerndes Erhitzen auf höhere Temperatur schadet jedem Thermometer, da das Glas hierbei unter der Wirkung des Luftdrucks Veränderungen erleidet, der Hohlraum wird zusammengedrückt und der Nullpunkt kann erheblich hinaufgerückt werden. Außer dem Vergleich mit einem Normalthermometer empfiehlt sich zur Kontrolle eines Thermometers auch die Bestimmung des Schmelzpunkts einer reinen Substanz.¹

Die Wahl der Temperatur des schmelzenden Eises als Ausgangspunkt der Thermometerskala und ihre Bezeichnung als Nullpunkt ist ganz willkürlich und hierzu kommt, daß das negative Vorzeichen der unterhalb des Eispunktes liegenden Temperaturen dem Wesen der Wärme widerspricht. Die Wärme wird als eine Art der Bewegung aufgefaßt, die mit steigender Temperatur zunimmt, der wahre Nullpunkt wird mithin erreicht sein, wenn die Temperatur so tief gesunken ist, daß diese Bewegung zum Stillstand kommt. Eine weitere Abnahme der Wärme ist nicht denkbar, ebensowenig, wie bei völliger Dunkelheit noch eine Abnahme des Lichts stattfinden kann. Wo Wärme überhaupt auftritt, kann sie als wirkliche Größe nur ein positives Vorzeichen besitzen. Verschiedene Gründe haben dazu geführt, diesen tiefsten Punkt, den die Temperatur überhaupt erreichen kann, den absoluten Nullpunkt, bei -273° anzunehmen. Bei wissenschaftlichen Messungen geht man häufig von diesem Nullpunkt aus und spricht dann von der absoluten Temperatur. Die absolute Temperatur ist also gleich der mit dem hundertteiligen Thermometer gefundenen, vermehrt um 273° .

Chemische Grundbegriffe.

Elemente und chemische Verbindungen, chemische Reaktionen,
Unzerstörbarkeit des Stoffs, chemische Verwandtschaft,
Aggregatzustände.

Die wichtigste Frage, die vom chemischen Standpunkte aus bei der Beschreibung eines Körpers gestellt wird, ist die nach seiner Zu-

¹ Vgl. LANDOLT, Zeitschrift für physik. Chemie, 4, 349 [1889].

sammensetzung. Die Frage: „Woraus bestehen die uns umgebenden Körper?“ wird von der Chemie dahin beantwortet, daß bei weitem die meisten von ihnen sich in einfachere Substanzen zerlegen lassen, die sich zum Teil ebenfalls weiter abbauen lassen, zum Teil aber auch allen Versuchen, sie in andere Substanzen zu zerlegen, widerstehen. Betrachten wir als Beispiel das Kaliumchlorat (Kalium chloricum). Erhitzen wir dieses Salz in einer Retorte, so läßt es ein Gas entweichen, das alle die Eigenschaften zeigt, die wir später am Sauerstoff kennen lernen werden. In der Retorte bleibt, nachdem der Gasstrom aufgehört hat, ein weißes Salz, das sich zwar bei oberflächlicher Betrachtung vom Kaliumchlorat nicht unterscheidet, doch können wir uns leicht überzeugen, daß es ganz andere Eigenschaften besitzt. Lösen wir es z. B. in Wasser, so beobachten wir, daß es sich in viel reichlicherer Menge darin auflöst, als das Kaliumchlorat. Dieses ist also durch den Einfluß der Wärme zerlegt worden in ein Gas, den Sauerstoff, und einen festen Körper, der den Namen Kaliumchlorid führt. Machen wir nun den Versuch, diese beiden Substanzen weiter zu zerlegen, z. B. durch Anwendung von Wärme oder von Elektrizität, oder dadurch, daß wir sie mit anderen Substanzen in Berührung bringen, so würde der Sauerstoff allen diesen Versuchen widerstehen. Wohl können wir ihn verändern. Bringen wir z. B. ein Stück glühende Kohle mit ihm in Berührung, so verschwindet der Sauerstoff und an seiner Stelle entsteht ein anderes farbloses Gas, das ganz andere Eigenschaften besitzt und den Namen Kohlendioxyd führt. Hierbei hat aber keine Zerlegung des Sauerstoffs stattgefunden, er hat sich vielmehr mit der Kohle vereinigt und könnte auf geeignete Weise wieder von ihr getrennt werden. Ein Mittel, den Sauerstoff in andere Substanzen zu zerlegen, aus denen er zusammengesetzt ist, besitzen wir nicht, wir kennen auch keine Substanzen, durch deren Vereinigung Sauerstoff entsteht, wir müssen ihn daher als im chemischen Sinne unzerlegbar betrachten. Anders verhält es sich mit dem andern Spaltungsprodukt des Kaliumchlorats, dem Kaliumchlorid. Dieses läßt sich, z. B. durch den elektrischen Strom, in zwei Substanzen zerlegen, deren eine ein grünes, stark zum Husten reizendes Gas ist und Chlor genannt wird, während die andere einen festen Körper, ein weiches, glänzendes Metall, das Kalium, darstellt. An diesen beiden Substanzen würden die Versuche, sie in andere zu zerlegen, aus denen sie zusammengesetzt sind, ebenso scheitern, wie am Sauerstoff. Solche Stoffe, die sich nicht mehr chemisch zerlegen lassen, die wohl ihrerseits zum Aufbau anderer Substanzen dienen können, aus denen sie sich wieder abscheiden lassen, aber nicht durch Zerlegung andere Substanzen bilden können, nennt man chemische Grundstoffe oder Elemente. Das Kaliumchlorat setzt sich also aus den Elementen Kalium, Chlor und Sauerstoff, das Kaliumchlorid setzt sich aus den Elementen Kalium und Chlor zusammen. Solcher Elemente kennt man heute etwa 80, genau läßt sich ihre Zahl nicht angeben, da es bei einigen, die sehr selten vorkommen, noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist, ob sie wirklich den Elementen zuzuzählen sind. Aus diesen 80 Grundstoffen ist die ganze uns umgebende Welt aufgebaut. Im Kaliumchlorat finden wir weder die Eigenschaften des Sauerstoffs, noch die des Chlors, noch die des Kaliums wieder, vielmehr ist durch die Vereinigung dieser drei Elemente ein Körper mit ganz neuen

Eigenschaften entstanden. Man nennt eine solche Vereinigung von Elementen zu einem neuen Körper eine chemische Verbindung. Chemische Verbindungen sind also aus den Elementen aufgebaut und lassen sich wieder in diese zerlegen. Aber nicht jede Substanz, die sich in andere zerlegen läßt, ist eine chemische Verbindung. Wenn wir Eisenpulver und Schwefelpulver miteinander mischen, so können wir sie leicht wieder voneinander trennen, und zwar auf rein mechanischem Wege, z. B. indem wir die Eisenteilchen durch die Anziehungskraft eines Magneten aus dem Gemisch entfernen, oder indem wir es in eine Flüssigkeit bringen, die schwerer ist, als Schwefel, aber leichter als Eisen, so daß die Schwefelteilchen auf ihr schwimmen, die Eisenteilchen aber untersinken, oder indem wir das Gemisch mit einem Lösungsmittel behandeln, daß nur den einen Stoff auflöst, z. B. mit Schwefelkohlenstoff, der den Schwefel löst, während das Eisen unverändert bleibt. Das Eisen sowohl, wie der Schwefel gehören zu den Elementen, beide befinden sich in dem Gemisch zwar in inniger Berührung, aber durchaus unverändert nebeneinander, mithin haben auch beide ihre Eigenschaften bewahrt, ihr spezifisches Gewicht, ihre Löslichkeit, das Verhalten gegen den Magneten usw. sind unverändert geblieben. Die Eigenschaften eines Gemenges lassen sich mithin aus denen seiner Bestandteile berechnen. Im Kaliumchlorat hingegen konnten wir keine der Eigenschaften der Elemente, aus denen es besteht, wiedererkennen. Eine wie starke Veränderung diese Eigenschaften dadurch erfahren, daß die drei Elemente zu einer Verbindung zusammentreten, ergibt sich am augenfälligsten daraus, daß zwei dieser Elemente, Sauerstoff und Chlor, Gase sind, die sich hier mit dem Kalium zu einem festen Körper verbunden haben. Aber auch das Gemisch aus Eisen und Schwefel können wir in eine chemische Verbindung umwandeln. Bringen wir eine Mischung aus sieben Teilen Eisen und vier Teilen Schwefel in ein Reagenzglas und erhitzen es an einer Stelle durch eine Flamme, so erglüht der Inhalt durch die ganze Masse und nach dem Erkalten haben wir eine Substanz vor uns, die weder die Eigenschaften des Eisens, noch die des Schwefels zeigt, und in der wir die beiden Bestandteile nicht auf mechanischem Wege voneinander trennen können. Diese Verbindung wird Schwefeleisen genannt. Da ihre Eigenschaften weder die des Schwefels, noch die des Eisens sind, so ist ihr Name Schwefeleisen von ihrer Zusammensetzung und nicht von ihren Eigenschaften abgeleitet. Aber noch einen andern, und zwar den wichtigsten Unterschied zwischen einer chemischen Verbindung und einem Gemisch finden wir, wenn wir nicht nur untersuchen, aus welchen Elementen die Verbindung besteht, sondern auch, in welchen Mengen die einzelnen Elemente darin enthalten sind. Hierbei stellt es sich nämlich heraus, daß, wie und wann die Verbindung auch dargestellt sein möge, die Mengenverhältnisse der Elemente, aus denen sie besteht, stets genau dieselben sind. So enthalten 100 Gewichtsteile Kaliumchlorat 31,93 Gewichtsteile Kalium, 28,92 Gewichtsteile Chlor und 39,15 Gewichtsteile Sauerstoff, und nie hat man eine Abweichung von diesem Verhältnis gefunden. Ebenso sind in 100 Teilen Schwefeleisen stets 63,54 Teile Eisen mit 36,46 Teilen Schwefel verbunden. Mischt man Eisen und Schwefel zu gleichen Teilen und erhitzt das Gemisch, so sind in dem entstandenen Schwefeleisen doch beide Elemente in dem Verhältnis

63,54:36,46 enthalten, der andere Teil des Schwefels, etwa $\frac{3}{7}$ des überhaupt vorhandenen, tritt nicht in die Verbindung ein und ist nach dem Erkalten als unveränderter Schwefel wiederzufinden. Eine chemische Verbindung ist also eine Vereinigung von Elementen nach unveränderlichen Gewichtsverhältnissen, sie zeigt ferner andere Eigenschaften, als die Stoffe, aus denen sie entstanden ist, und ihre Bestandteile sind auf mechanischem Wege nicht voneinander zu trennen. Die Zusammensetzung nach unveränderlichen Gewichtsverhältnissen unterscheidet eine chemische Verbindung von einer Lösung. Lösen wir Kochsalz in Wasser, so finden wir in der Lösung die Eigenschaften des festen Salzes nicht ohne weiteres wieder, auch eine Trennung des Salzes vom Wasser ist nicht auf rein mechanischem Wege, sondern nur durch Anwendung von Wärme möglich, dennoch handelt es sich nicht um eine chemische Verbindung, da das Mengenverhältnis zwischen dem Kochsalz und dem Wasser ein sehr wechselndes sein kann.

Vorgänge, bei denen sich neue chemische Verbindungen bilden, oder bei denen chemische Verbindungen zerlegt werden, nennt man chemische Reaktionen. Die Kenntnis einer großen Zahl chemischer Reaktionen ist naturgemäß sehr alt. Gibt es doch viele chemische Vorgänge, wie die Verbrennung, die Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen, die Bildung alkoholischer Getränke durch Gärung und viele andere, von denen man von jeher den ausgedehntesten Gebrauch gemacht hat. Das richtige Verständnis für die chemischen Umsetzungen konnte man aber erst gewinnen, als man auch den Gewichtsveränderungen, die hierbei eintreten, Bedeutung beimaß. Es ist das große Verdienst LAVOISIERS (1743—1794), nachgewiesen zu haben, daß bei jedem chemischen Vorgang das Gewicht der in Reaktion tretenden Stoffe genau dasselbe ist, wie das der Reaktionsprodukte. Durch eine chemische Reaktion erleidet also das Gesamtgewicht der beteiligten Stoffe keine Veränderung. So gewinnen wir aus 100 Gewichtsteilen Kaliumchlorat 60,85 Gewichtsteile Kaliumchlorid und 39,15 Gewichtsteile Sauerstoff, und aus 63,54 Gewichtsteilen Eisen und 36,46 Gewichtsteilen Schwefel entstehen genau 100 Gewichtsteile Schwefeleisen. Diese Unveränderlichkeit der Masse findet sich ausnahmslos bei allen chemischen Vorgängen. Häufig hat es den Anschein, als ob ein völliges Verschwinden eines Stoffes eintreten könnte, wie bei der Verbrennung oder der Verdunstung. In allen solchen Fällen handelt es sich lediglich um die Entstehung gasförmiger, dem Auge nicht erkennbarer Substanzen. Sorgt man dafür, sie in geeigneter Weise zu sammeln und zu wägen, so läßt sich auch bei solchen Vorgängen nachweisen, daß das Gesamtgewicht der beteiligten Stoffe keine Veränderung erfahren hat. Ebenso verhält es sich mit der scheinbaren Vermehrung des Stoffes, z. B. durch das Wachstum der Pflanzen. Auch hier liegt nur eine Umwandlung der ihnen teils als Flüssigkeiten, teils als Gase zugeführten Nährstoffe vor. Das Gesetz von der Unzerstörbarkeit des Stoffs ist eine der Grundlagen der heutigen wissenschaftlichen Chemie, wie das Gesetz von der Erhaltung der Energie zu den Grundlagen der Physik gehört.¹

¹ „Rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature.“ (LAVOISIER, Traité de Chimie.) 500 Jahre vor Christus sagte der griechische Philosoph EMPEDOKLES, daß „nichts aus nichts gemacht werden kann, und daß es un-

Wenn wir die Elemente als die eigentlichen Grundstoffe betrachten, die keine weitere Zerlegung mehr erfahren können, so können wir sie auch definieren als Stoffe, die bei allen chemischen Umwandlungen ihr Gewicht nur vermehren können. Unsere Definition der Elemente schließt ferner die Annahme in sich, daß es nicht gelingt, ein Element in ein anderes unzuwandeln. Man hat allerdings die Frage aufgeworfen, ob sich nicht auch die Elemente auf einen gemeinsamen Urstoff zurückführen lassen, der allem Stofflichen zugrunde liegt, und es ist ganz neuerdings dem Engländer RAMSAY gelungen, Versuche auszuführen, die in einem einzigen Falle die Möglichkeit der Umwandlung eines Elements in ein anderes beweisen, doch können wir vorläufig für alle praktischen Verhältnisse an dem Grundsatz festhalten, daß die Elemente die letzten Bausteine des Weltalls sind.¹ Um die Elemente selbst, sowie die Verbindungen, die sie bilden, durch eine abgekürzte Schreibweise ausdrücken zu können, hat BERZELIUS die chemischen Formeln oder Symbole eingeführt, das heißt, er gab jedem Element ein Zeichen, und zwar den Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens. So wurde der Sauerstoff (Oxygenium) mit O, der Schwefel (Sulfur) mit S bezeichnet. Besitzen zwei Elemente denselben Anfangsbuchstaben, so wird dem einen ein zweiter, dem lateinischen Namen entnommener Buchstabe hinzugefügt. So erhält das Zinn (Stannum), da das Zeichen S schon für Schwefel vergeben ist, das Symbol Sn. Ein Verzeichnis sämtlicher heute bekannten Elemente nebst ihren Symbolen findet sich auf S. 26 u. 27.

Die meisten Elemente sind feste Körper, nur zwei, Brom und Quecksilber, sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, zehn sind Gase, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Fluor, Argon, Helium, Neon, Krypton und Xenon.

Die verschiedenen Elemente sind an der Zusammensetzung der Erde in sehr ungleichem Maße beteiligt. Bei der Beurteilung ihrer Verbreitung ist allerdings zu berücksichtigen, daß uns von der Masse des Erdballs nur ein verschwindend kleiner Teil bekannt ist. Selbst die tiefsten Bohrlöcher dringen noch nicht zwei Kilometer tief unter die Erdoberfläche (Paruchowitz in Schlesien 1,96 km), und bei dem Durchmesser der Erde von 12700 km können wir daher über die Zusammensetzung des ganz überwiegenden Teils ihrer Masse nichts aussagen. Auch gestattet die Zusammensetzung der äußersten, uns bekannten Schicht keinen Schluß auf die des Erdinnern, das sich unter ganz andern Temperatur- und Druckverhältnissen befindet. Wie groß die Verschiedenheit ist, ergibt sich daraus, daß das spezifische Gewicht der gesamten Erdkugel 5,52 beträgt, das der gewöhnlichen Gesteinsarten, die die uns bekannte Erdrinde bilden, aber nur 2,5—3. Betrachten wir indessen nur den uns zugänglichen Teil der Erdrinde,

möglich ist, irgend etwas zu vernichten. Alles, was in der Welt geschieht, besteht in einer Veränderung der Form und in der Mischung und Trennung der Körper. Ein ewiger Kreislauf ist das Wesen der Natur." Aber was EMPEDOKLES hier als Ergebnis philosophischer Spekulation aussprach, das bewies LAVOISIER. EMPEDOKLES war es auch, der zuerst vier ewige Elemente annahm, die in der Regel die Elemente des ARISTOTELES genannt werden: Erde, Wasser, Luft und Feuer, doch verstand er unter Elementen nicht sowohl Grundstoffe, als vielmehr Eigenschaften der Stoffe. Erde, Wasser und Luft können als Vertreter der drei Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig gelten. Aus dem Wechsel dieser Eigenschaften geht die große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen hervor.

¹ Näheres über diese Umwandlung s. unter Radium.

so ergibt sich die Verbreitung der wichtigsten Elemente aus folgender Gegenüberstellung.

Sauerstoff	macht	49,98%	der Erdrinde	nebst ihrer	Wasser- u.	Luft	hülle	aus.
Silicium	..	25,30%
Aluminium	..	7,26%
Eisen	..	5,08%
Calcium	..	3,51%
Magnesium	..	2,50%
Natrium	..	2,28%
Kalium	..	2,23%
Wasserstoff	..	0,94%
Titan	..	0,30%
Kohlenstoff	..	0,21%
Chlor	..	0,15%
Phosphor	..	0,09%
Mangan	..	0,07%
Schwefel	..	0,04%
Barium	..	0,03%
Stickstoff	..	0,02%
Chrom	..	0,01%
		100,00%						

Die Verbreitung der Elemente ist mithin eine außerordentlich verschiedene, viele kommen so selten und in so geringer Menge vor, daß unsere Kenntnis von ihnen sehr gering ist. Die verbreitetsten in der Natur vorkommenden Körper setzen sich nur aus wenigen Elementen zusammen.

Wenn sich zwei Elemente miteinander verbinden, wie Schwefel und Eisen zu Schwefeleisen, so muß eine Kraft zwischen ihnen wirksam sein, die die Vereinigung herbeiführt, und die die Elemente daran hindert, sich voneinander zu trennen. Diese Kraft nennen wir chemische Verwandtschaft oder Affinität. Unter ihrem Einfluß durchdringen sich die Elemente gegenseitig und bilden neue Körper. Es beruht die Bezeichnung Verwandtschaft auf der längst verlassenem Anschauung, daß solche Stoffe, die zu einer Verbindung zusammentreten, eine gewisse Ähnlichkeit besitzen müssten. Heute hat man gerade die entgegengesetzte Anschauung, da sich vielmehr solche Elemente besonders leicht miteinander verbinden, die eine gewisse Gegensätzlichkeit in ihrem chemischen Verhalten zeigen. Die chemische Verwandtschaft ist als eine Anziehungskraft aufzufassen, die zwischen den Elementen wirksam ist, die aber nicht durch die Gravitation, noch durch andere uns zur Verfügung stehende mechanische Kräfte beeinflußt werden kann, wohl aber durch Wärme, Elektrizität und chemische Kräfte. Eine chemische Reaktion findet nicht unter allen Umständen statt, wenn die beiden Stoffe, die miteinander reagieren können, in Berührung treten. Wir können vielmehr Eisenpulver und Schwefel mischen, ohne daß sie sich verbinden, und erst beim Erwärmen tritt die Reaktion ein, die zur Bildung des Schwefeleisens führt. Es gibt verschiedene Bedingungen, die eine chemische Reaktion herbeiführen und beeinflussen können. Wie die Bildung des Schwefeleisens, so werden auch sehr viele andere Reaktionen durch Wärme veranlaßt. Die Wärme ist überhaupt Vorbedingung für das Eintreten

chemischer Reaktionen, bei sehr tiefer Temperatur findet keine chemische Umsetzung statt, hingegen werden die meisten Reaktionen durch Wärme beschleunigt, und zwar kann sie sowohl die Bildung, als auch den Zerfall chemischer Verbindungen herbeiführen. Dasselbe gilt für die Elektrizität. Sehr viele chemische Verbindungen werden durch den elektrischen Strom zersetzt, andererseits kann er aber auch die Vereinigung von Elementen zu Verbindungen herbeiführen. Auch das Licht kann sowohl in dem einen, wie in dem andern Sinne wirken. Bekannt ist die zersetzende Wirkung, die das Licht auf Silbersalze ausübt, worauf die Photographie beruht. Es sei ferner an die Wirkung des Lichts auf Farbstoffe, an seine bleichende Wirkung, erinnert, die ebenfalls auf chemische Umsetzungen zurückzuführen ist. Mechanische Einflüsse, wie Schlag oder Stoß, geben den Anlaß zum Zerfall unbeständiger Verbindungen, z. B. mancher Explosivstoffe. Ferner kommt noch der Grad der gegenseitigen Berührung in Betracht. Zwischen festen Körpern sind chemische Umsetzungen selten, während Flüssigkeiten und Gase, die sich gegenseitig durchdringen, leicht miteinander reagieren. Die Reaktionen zwischen festen Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander einwirken, wie Schwefel und Eisen, werden durch starken Druck sehr begünstigt. Die Ursache liegt jedenfalls in der Vermehrung der Berührungspunkte.

Die uns bekannten Stoffe sind gasförmig, flüssig oder fest. Man nennt diese Zustände Aggregatzustände oder Formarten. Gase füllen jeden ihnen zur Verfügung stehenden Raum gleichmäßig aus, Flüssigkeiten tun das nur bis zu einem gewissen Grade. Sie besitzen ebensowenig, wie die Gase, eine bestimmte Form, sondern nehmen die Gestalt des Gefäßes an, in dem sie sich befinden, sie bilden aber eine besondere Oberfläche, durch die sie sich von Gasen, z. B. der Luft, trennen. Feste Körper schließlich besitzen im Gegensatz zu Flüssigkeiten und Gasen eine bestimmte Gestalt. Viele Substanzen, sowohl Elemente, wie chemische Verbindungen, sind uns in allen drei Aggregatzuständen bekannt, und zwar wird die Umwandlung eines festen Körpers in einen flüssigen und die eines flüssigen in einen gasförmigen durch Wärme bewirkt, während bei der Abkühlung eines Gases erst Verflüssigung und dann Erstarrung eintritt. In allen drei Aggregatzuständen ist das Volumen der Körper sowohl vom Druck, als von der Temperatur abhängig, aber in sehr verschiedenem Maße. Während Gase durch den Druck sehr stark beeinflußt werden, verringern Flüssigkeiten ihr Volumen durch Druck nur sehr wenig und bei festen Körpern ist der Einfluß noch geringer, so daß diese Volumenänderungen bei flüssigen und festen Körpern für alle praktischen Verhältnisse vernachlässigt werden können. Größer ist der Einfluß der Temperatur, und zwar findet, von sehr wenigen Ausnahmen abgesehen, mit zunehmender Temperatur eine Vergrößerung des Volumens statt. Auch hier ist die Ausdehnung bei Gasen am größten, aber auch bei Flüssigkeiten und festen Körpern sehr merklich. Daß sämtliche Gase sowohl durch Druck, wie durch Temperatur in gleicher Weise beeinflußt werden, soll bei den Gasgesetzen auseinandergesetzt werden, bei flüssigen und festen Körpern existiert hingegen keine Übereinstimmung, hier ist der Betrag der Volumenänderung nicht nur für jeden Stoff ein anderer, sondern er wechselt auch mit der Temperatur. Je höher diese ist, um so größer ist die Ausdehnung, die eine Temperaturerhöhung von 1° hervorruft.

Die einfachen Gasgesetze.

Verhalten der Gase gegen Druck und Temperatur. Beziehung des Gasvolumens auf den Normalzustand. Mischbarkeit der Gase. Partialdruck. Verhalten der Gase gegen Flüssigkeiten. Diffusion. Kritische Temperatur.

Viele chemischen Prozesse vollziehen sich unter der Mitwirkung von Gasen. Da sich diese häufig der unmittelbaren Beobachtung entziehen, so konnten lange Zeit hindurch die wichtigsten chemischen Umsetzungen nicht richtig gedeutet werden. Das historisch wichtigste Beispiel hierfür ist der Verbrennungsvorgang, der sich unter Mitwirkung des Sauerstoffs vollzieht, und der erst nach der Entdeckung des Sauerstoffs in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts seine Erklärung fand. Nachdem man gelernt hatte, Gase zu beobachten, hat man gerade aus ihrem Studium die wichtigsten chemischen Gesetze abgeleitet. Es ist daher eine genaue Kenntnis des Verhaltens der Gase für den Chemiker durchaus erforderlich.

Im Gegensatz zu Flüssigkeiten und festen Körpern besitzen die Gase kein bestimmtes Volumen, sie füllen vielmehr jeden ihnen dargebotenen Raum gleichmäßig aus und lassen sich, da sie eine nahezu vollkommene Elastizität besitzen, beinahe auf jeden beliebigen Raum zusammenpressen. Aus dem Volumen und der Temperatur allein läßt sich also die Menge eines Gases nicht berechnen, wie das bei Flüssigkeiten der Fall ist, es muß vielmehr stets auch der Druck in Betracht gezogen werden, unter dem das Gas steht. Die Berücksichtigung des Drucks und der Temperatur wird dadurch außerordentlich vereinfacht, daß sämtliche Gase durch Druck und Temperatur in gleicher Weise beeinflußt werden. In welcher Weise sich der Druck geltend macht, wurde 1662 von dem Engländer BOYLE erkannt. Nach dem von ihm aufgestellten Gesetz, (das auch MARIOTTE'sches Gesetz genannt wird); ist das Volumen eines Gases seinem Druck umgekehrt proportional. Man kann das Boylesche Gesetz auch in anderer Form aussprechen: Der von einem Gase ausgeübte Druck ist seiner Dichte oder Konzentration proportional. Ein Gas, das sich in einem offenen Gefäße befindet, steht unter dem Druck der darüber befindlichen Luftsäule. Dieser von der Erdatmosphäre ausgeübte Druck ist aber nicht konstant, er nimmt mit der Erhebung über den Meeresspiegel ab und ist auch an demselben Orte Schwankungen unterworfen. Wir messen diesen Druck durch das Barometer, das die Höhe der Quecksilbersäule angibt, die dem Luftdruck das Gleichgewicht hält. Der durchschnittliche Luftdruck am Meeresspiegel entspricht einem Barometerstande von 760 mm. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß sich das Quecksilber durch die Wärme ausdehnt und spezifisch leichter wird, daß also die Höhe der Quecksilbersäule, die einem bestimmten Luftdruck das Gleichgewicht hält, bei verschiedener Temperatur verschieden ist. Man ist daher übereingekommen, als Maß des Luftdrucks die Höhe einer Quecksilbersäule von 0° anzunehmen. Den Druck einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe und 0° nennt man den einer Atmosphäre. Vermehrt sich der Druck, unter dem ein Gas steht, so vermindert sich sein Volumen, und zwar wird sich das Volumen auf die Hälfte verringern, wenn der Druck sich verdoppelt. Bezeichnen wir Druck und Volumen eines Gases mit p und v , Druck und Volumen derselben,

unter andern Druck stehender Gasmenge mit p , und v , so ist nach dem Boyleschen Gesetz $p:p_1 = v_1:v$ oder $p \cdot v = p_1 \cdot v_1$, d. h. das Produkt aus Druck und Volumen einer bestimmten Gasmenge ist stets dasselbe (bei derselben Temperatur).

Auch die Beeinflussung durch die Temperatur ist für alle Gase dieselbe, im Gegensatz zu flüssigen und festen Körpern, bei denen die Wirkung der Wärme eine sehr verschiedene ist, oder mit andern Worten: Alle Gase besitzen denselben Ausdehnungskoeffizienten (S. 10), und zwar ist er $= 0,00366$ oder $\frac{1}{273}$ (genau $\frac{1}{273,09}$) d. h. ein Gas dehnt sich bei der Erwärmung um 1° um $\frac{1}{273}$ des Volumens aus, das es bei 0° einnimmt. Dieses Gesetz wurde 1802 fast gleichzeitig von GAY-LUSSAC und DALTON aufgefunden. Es wird in der Regel das Gay-Lussacsche Gesetz genannt. Beträgt also das Volumen eines Gases bei 0° V ccm, so ist es bei $t^\circ = V(1 + 0,00366 \cdot t)$ ccm. Durch das Boylesche und das Gay-Lussacsche Gesetz sind die Beziehungen, die zwischen Druck, Temperatur und Volumen einer gegebenen Gasmasse bestehen, vollkommen geregelt. Das Gay-Lussacsche Gesetz, wie es soeben ausgesprochen wurde, gilt unter der Voraussetzung, daß der Druck, unter dem das Gas steht, unverändert bleibt. Erwärmt man aber ein Gas in einem geschlossenen Gefäß, so kann sich die Erwärmung nicht durch die Ausdehnung des Gases, sondern sie wird sich durch den zunehmenden Druck bemerkbar machen, den das Gas auf die Gefäßwände ausübt, und zwar ergibt sich aus den beiden soeben dargelegten Gesetzen, daß der Druck eines Gases, wenn es bei unverändertem Volumen erwärmt wird, für jeden Grad Erwärmung um $\frac{1}{273}$ des Drucks, den es bei 0° ausübt, zunimmt. Erwärmt man also ein bei 0° unter Atmosphärendruck stehendes Gas in einem geschlossenen Gefäß auf 273° , so übt es jetzt einen Überdruck von einer Atmosphäre aus. Hat man nun das Volumen eines Gases bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Barometerstand gemessen, so ist es leicht, es auf die Normalwerte, auf den Barometerstand von 760 mm und die Temperatur von 0° , umzurechnen. Ist das Volumen des Gases bei t° und a mm Quecksilberdruck $= V$ ccm, so beträgt es bei 0° und 760 mm Druck:

$$V_0 = \frac{V \cdot a}{760 (1 + 0,00366 \cdot t)} \text{ ccm.}$$

Das Gewicht eines Liters der verschiedenen Gase bei 0° und unter 760 mm Druck ist genau bestimmt, aus Volumen, Druck und Temperatur einer gegebenen Gasmenge kann man daher mit Hilfe dieser Formel ihr Gewicht genau erfahren. Diese Formel gibt das Volumen eines Gases im Normalzustande aber nur dann richtig wieder, wenn das Gas trocken ist. Nun bedingen es die praktischen Verhältnisse, daß Gase fast stets über Flüssigkeiten aufgefangen werden, Gase, die sich in Wasser nicht merklich lösen, in der Regel über Wasser. Dann ist das Gas feucht und sein Volumen wird hierdurch vergrößert, da der Wasserdampf als ein selbständiges Gas aufzufassen ist, das sich mit dem zu messenden mischt. Es ist also das Volumen des Wasserdampfs von dem beobachteten abzuziehen. Die Menge des Wasserdampfs, die sich dem Gase beimischt, hängt von der Temperatur ab und wird durch die Dampfspannung des Wassers bedingt. (Näheres über Dampfspannung s. unter Wasser.)

Es wurde früher (S. 10) auseinandergesetzt, daß der Nullpunkt unseres hundertteiligen Thermometers ein willkürlicher ist, daß man hingegen die tiefste, überhaupt mögliche Temperatur, den absoluten Nullpunkt, bei -273° annimmt. Als absolute Temperatur bezeichnet man die vom absoluten Nullpunkt aus gezählten Celsiusgrade. Zum Unterschiede von den vom Schmelzpunkte des Eises aus gezählten Graden (t), bezeichnet man die Grade, die die absolute Temperatur angeben, in der Regel mit T . Da sich das Volumen eines Gases bei der Abkühlung um 1° um $\frac{1}{273}$ des Volumens bei 0° vermindert, so muß das Volumen bei $-273^{\circ} = 0$ sein, d. h. beim absoluten Nullpunkt gibt es keinen gasförmigen Zustand mehr. Die Zahl $\frac{1}{273}$ ist $= 0,00366$, wenn wir also in der vorhin für die Umrechnung des Volumens eines Gases von 0° auf das Volumen bei einer beliebigen Temperatur gebrauchten Gleichung $V = V_0 (1 + 0,00366 \cdot t)$ für t die absolute Temperatur einsetzen, so ergibt sich, da $t = T - 273$ ist,

$$V = V_0 \left(1 + \frac{T - 273}{273} \right) \text{ oder } V = \frac{V_0 T}{273}, \text{ d. h. das Volumen eines}$$

Gases ist der absoluten Temperatur proportional.

Während viele Flüssigkeiten, wie Alkohol und Wasser, sich miteinander in jedem Verhältnis mischen, sondern sich andere, wie Öl und Wasser, wenn sie miteinander geschüttelt werden, stets wieder in zwei Schichten. Gase hingegen sind in jedem Verhältnis miteinander mischbar. Diese Mischung vollzieht sich auch dann, wenn man ein leichteres Gas vorsichtig über ein schwereres schichtet. Überläßt man das geschlossene Gefäß, in dem sich die beiden Gase befinden, der Ruhe, so haben sie sich nach einiger Zeit vollständig gemischt, jeder Teil des Gasmisches enthält die beiden Gase in demselben Verhältnis. Ebenso kann niemals eine freiwillige Entmischung zweier Gase stattfinden. Die Kraft, die die Gase veranlaßt, sich miteinander zu mischen, nennt man Diffusion. Diese starke Diffusionsfähigkeit der Gase erklärt, warum man niemals ein Gas, wenn es auch viel schwerer ist als Luft, in einem offenen Gefäße aufbewahren kann. Die Diffusion findet auch durch poröse Scheidewände, z. B. Gips, unglasierten Ton, Filtrierpapier hindurch statt. Befindet sich in einer Tonzelle eingeschlossen ein Gas und außerhalb der Tonzelle ein anderes, so treten sie beide durch die Wand der Zelle hindurch und durchdringen sich, aber die Geschwindigkeit der Diffusion ist bei den einzelnen Gasen verschieden. Je geringer das spezifische Gewicht eines Gases ist, desto leichter durchdringt es eine poröse Scheidewand, und zwar ist die Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Gase der Quadratwurzel aus ihren spezifischen Gewichten umgekehrt proportional.

Von großer Wichtigkeit für die Beurteilung vieler Vorgänge ist es, daß der Druck eines Gasmisches, das einen Raum erfüllt, gleich der Summe der Drucke der einzelnen Gase ist. Der von einem Gasmisch ausgeübte Druck ist gleich der Summe der Partialdrucke (Gesetz von DALTON). Der Partialdruck oder Teildruck ist der Druck, den jedes Gas ausüben würde, wenn es sich allein in dem Raum befände. Befindet sich also in einem Raume soviel eines Gases, daß sein Druck dem einer Atmosphäre entspricht, und von einem andern Gase soviel, daß es für sich allein einen Druck von

zwei Atmosphären ausüben würde, so beträgt der Gesamtdruck des Gasgemisches drei Atmosphären. Für den Druck, den ein bestimmtes Gas ausübt, ist es also ganz gleich, ob es sich allein oder mit andern Gasen gemischt in dem betreffenden Raum befindet.

Der Partialdruck ist auch maßgebend für die Auflösung oder Absorption von Gasen in Flüssigkeiten. Die Menge eines Gases, die sich in einer Flüssigkeit zu lösen vermag, ist abhängig von der Natur des Gases, von der Natur der Flüssigkeit, von der Temperatur und vom Druck. Löst sich ein Gas in einer Flüssigkeit, so sagt man auch, es wird absorbiert. Zwischen der Löslichkeit und dem Druck besteht eine sehr einfache Beziehung, die durch das 1803 von HENRY aufgefundene Gesetz geregelt wird. Hiernach ist die Menge eines Gases, die von einer Flüssigkeit absorbiert wird, dem Druck proportional. Da nun das Volumen eines Gases dem Druck umgekehrt proportional ist, so ergibt sich, daß das Volumen eines Gases, das von einer gegebenen Flüssigkeitsmenge absorbiert wird, bei jedem Druck dasselbe ist, d. h. es ist unabhängig vom Druck. Befindet sich nun ein Gemisch mehrerer Gase über einer Flüssigkeit, so wird die Menge eines jeden, die von der Flüssigkeit absorbiert wird, nicht durch den Gesamtdruck bestimmt, sondern jedes Gas wirkt nach seinem Partialdruck auf die Flüssigkeit. Wenn also ein Gemisch von 1 Volumen des Gases A und 2 Volumen des Gases B unter dem Druck einer Atmosphäre auf eine Flüssigkeit einwirkt, so wird von dem Gase A soviel absorbiert, als wenn es den Raum über der Flüssigkeit für sich allein ausfüllte und unter dem Druck von $\frac{1}{3}$ Atmosphäre stünde, von dem Gase B soviel, als wenn es allein vorhanden wäre und $\frac{2}{3}$ Atmosphären Druck ausübte. Das HENRY'sche Gesetz hat nur soweit Geltung, als keine chemische Umsetzung zwischen Gas und Flüssigkeit stattfindet.

Durch Wärme werden feste Körper in Flüssigkeiten und Flüssigkeiten in Gase verwandelt. Handelt es sich hierbei um die Vergasung einer Substanz, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest ist, so spricht man von Dampf. Zwischen Gasen und Dämpfen besteht daher kein prinzipieller Unterschied, die Gase sind vielmehr nichts anderes als Dämpfe, die aus Flüssigkeiten entstanden sind, deren Siedepunkt sehr tief liegt. Durch genügende Abkühlung läßt sich jedes Gas zu einer Flüssigkeit verdichten. Auch durch Druck kann die Verflüssigung herbeigeführt werden, doch gelingt das nicht bei allen Gasen bei gewöhnlicher Temperatur. Das ist der Grund, weshalb einige Gase den Versuchen, sie zu verflüssigen, lange Zeit widerstanden haben. Erst in neuerer Zeit ist man in der Lage, sehr tiefe Temperaturen zu erzielen, die vom absoluten Nullpunkt (-273°) nicht mehr weit entfernt sind, und mit ihrer Hilfe gelingt es, sämtliche Gase in flüssigen und festen Zustand überzuführen. Druck unterstützt die Verflüssigung, ist aber die Abkühlung stark genug, dann erfolgt der Übergang in den flüssigen Zustand schon bei Atmosphärendruck. Der Druck kann also um so geringer sein, je tiefer die angewandte Temperatur ist, und umgekehrt steigt mit zunehmendem Druck die Temperatur, bei der die Verflüssigung eintritt. Doch gibt es für jedes Gas eine bestimmte Temperatur, die nicht überschritten werden darf, wenn die Verflüssigung überhaupt noch möglich sein soll. Sie wird die kritische Temperatur des Gases genannt. (ANDREW 1869.) Oberhalb der kritischen Tempe-

ratur kann das Gas durch keinen noch so starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Die kritische Temperatur vieler Gase liegt viel tiefer als 0° , und es gelingt daher nicht, sie bei gewöhnlicher Temperatur durch Druck in Flüssigkeiten zu verwandeln. Den Druck, der erforderlich ist, um ein Gas bei seiner kritischen Temperatur zu verflüssigen, nennt man seinen kritischen Druck. Es seien hier die kritischen Temperaturen und die kritischen Drucke für einige bekannte Gase und für das Wasser angeführt:

	Kritische Temperatur	Kritischer Druck
Wasserstoff	— 241°	14 Atm.
Stickstoff	— 146°	35 „
Sauerstoff	— 119°	51 „
Kohlendioxyd	+ 31°	72 „
Ammoniak	+ 131°	113 „
Wasser	+ 370°	196 „

Das Gesetz von den multiplen Proportionen.

Es ist früher (S. 13) auseinandergesetzt worden, daß eine chemische Verbindung eine Vereinigung von Elementen nach unveränderlichen Gewichtsverhältnissen darstellt. Diese Tatsache wurde zuerst von dem französischen Chemiker PROUST am Anfange des 19. Jahrhunderts deutlich erkannt und durch zahlreiche Untersuchungen bewiesen. Sie wird ausgedrückt durch das Gesetz von den konstanten Proportionen. Es war indessen schon damals durch die Untersuchungen des großen schwedischen Chemikers SCHEELE bekannt, daß verschiedene Metalle, wie Eisen, Kupfer, Quecksilber, sich mit Sauerstoff zu mehr als einer Verbindung vereinigen können, und PROUST zeigte, daß auch diese Verbindungen Sauerstoff und Metall stets in ganz bestimmten Verhältnissen enthalten, daß also das Gesetz der konstanten Proportionen dadurch nicht beeinflußt wird. Eine sehr wichtige Eigenschaft dieser Verbindungen wurde aber erst von DALTON erkannt (1803), der fand, daß die Gewichtsmengen eines Elements, die sich mit ein und derselben Menge eines andern verbinden, zueinander in einem ganz bestimmten und sehr einfachen Verhältnis stehen. Wir kennen zwei Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff, in der einen sind 7,95 Gewichtsteile Kupfer mit 1 Gewichtsteil Sauerstoff, in der andern ist dieselbe Menge Kupfer mit 2 Gewichtsteilen Sauerstoff verbunden. Ebenso verhält es sich mit den beiden Verbindungen des Sauerstoffs mit Quecksilber, die eine enthält auf 25 Gewichtsteile Quecksilber einen, die andere auf dieselbe Menge Quecksilber 2 Gewichtsteile Sauerstoff. DALTON untersuchte diese Verhältnisse besonders an den Verbindungen des Sauerstoff mit Stickstoff, die damals allerdings noch nicht alle bekannt waren. Es gibt deren fünf, und zwar ist in diesen fünf Verbindungen je ein Gewichtsteil Stickstoff mit 0,57, 1,14, 1,71, 2,28 und 2,85 Gewichtsteilen Sauerstoff verbunden, es verhalten sich also die Gewichtsmengen Sauerstoff, die sich mit ein und derselben Menge Stickstoff zu verbinden vermögen, wie 1:2:3:4:5. Auf Grund dieser Tatsachen stellte DALTON den Satz auf:

Wenn sich zwei Elemente miteinander in mehr als einem Verhältnis verbinden, so stehen die verschiedenen Mengen des einen Elements, die sich mit derselben Menge des andern vereinigen, unter sich in dem einfachen Verhältnis ganzer Zahlen.

Dieser Satz heißt das Gesetz der multiplen Proportionen.

Die experimentellen Untersuchungen, durch die DALTON das Gesetz stützte, waren übrigens wenig genau, erst durch die späteren Untersuchungen von BERZELIUS (1779—1848) wurde seine strenge Gültigkeit bewiesen.

Das GAY-LUSSAC'sche Gasreaktionsgesetz.

Fast zu derselben Zeit, in der DALTON das Gesetz der multiplen Proportionen aufstellte, wurde von GAY-LUSSAC eine andere sehr einfache Gesetzmäßigkeit gefunden, die sich auf die Volumenverhältnisse der Gase bezieht, die miteinander in Reaktion treten. Er untersuchte gemeinschaftlich mit ALEXANDER VON HUMBOLDT die Zusammensetzung des Wassers. Das Wasser ist eine chemische Verbindung aus zwei Gasen, Wasserstoff und Sauerstoff. Es zeigte sich nun, daß sich zur Bildung des Wassers stets 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff vereinigen. (1805.) Ähnliche einfache Verhältnisse herrschen stets bei allen Reaktionen zwischen Gasen. So vereinigt sich 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Chlor zu 2 Vol. Chlorwasserstoff oder 1 Vol. Stickstoff mit 3 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Ammoniak. Vorausgesetzt ist hierbei, daß sämtliche Gase unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur gemessen werden. Das von GAY-LUSSAC aus dieser Erscheinung abgeleitete Gesetz lautet: Die Volumina der miteinander in Reaktion tretenden Gase stehen zueinander im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen. Entsteht bei der Reaktion ein Gas, so steht auch dessen Volumen zu dem der verschwindenden Gase im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen.

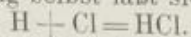
Atomtheorie. Atome und Molekeln.

In bezug auf die Zusammensetzung des Stoffs im physikalischen Sinne standen sich schon im Altertum zwei Anschauungen gegenüber, von denen die eine den Stoff nur als eine Erscheinungsform der Kräfte auffaßte und ihm eine unbegrenzte Teilbarkeit zuschrieb (die dynamische Auffassung, von *dýnamis*, Kraft), während die andere die Teilbarkeit als begrenzt ansah. Diese Anschauung, die von DEMOKRIT (400 Jahre vor Christus) begründet wurde, suchte alle natürlichen Vorgänge unter der Voraussetzung selbständiger, unveränderlicher Urwesen zu erklären. Allem Stofflichen liegen unzerstörbare Teile zugrunde, zwischen denen sich leerer Raum befindet, und durch deren verschiedene Anordnung die große Mannigfaltigkeit der uns umgebenden Welt zustande kommt. Diese letzten Teilchen wurden Atome genannt (*átomos*, unteilbar). Diese atomistische Auffassung hat auch später ihre Vertreter gefunden, doch hat sie bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts niemals einen wesentlichen Einfluß auf die Entwicklung der Naturwissenschaft ausgeübt. In dieser Zeit wurde sie von DALTON wieder aufgenommen, und seitdem hat sie sich als eine der fruchtbarsten Hypothesen erwiesen. Die Annahme der unbegrenzten Teilbarkeit des Stoffs und der fortlaufenden Raumerfüllung gibt keine befriedigende Erklärung der in den letzten Abschnitten besprochenen Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen. Das Gesetz der multiplen Proportionen zeigt, daß die quantitative Zusammensetzung der Substanzen sich nicht allmählich, sondern sprunghaft ändert. Diese Eigenschaft der chemischen Verbindungen wird von der ato-

mistischen Hypothese nicht nur erklärt, sondern geradezu gefordert. Durch die Annahme, daß die Atome eines Elements unter sich völlig gleich, vor allen Dingen von gleichem Gewicht sind, daß sich aber die Atome verschiedener Elemente durch Gewicht und andere Eigenschaften unterscheiden, lassen sich alle Gesetzmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Verbindungen erklären. Eine chemische Verbindung besteht dann aus den Atomen der Elemente, und es sind in ihr ein oder mehrere Atome eines Elements mit einem oder mehreren Atomen anderer Elemente vereinigt. Da es Bruchteile von Atomen nicht gibt, und da sich jede Verbindung aus einer ganz bestimmten Anzahl von Elementaratomem zusammensetzt, die in derselben Verbindung stets in demselben Verhältnis vorhanden sind, so erklärt sich sowohl die konstante Zusammensetzung aller Verbindungen, wie auch das einfache Verhältnis, in dem die Gewichtsmengen eines Elements, die sich mit derselben Gewichtsmenge eines andern verbinden, zueinander stehen. Wir haben gesehen, daß sich in den fünf Verbindungen des Sauerstoffs mit Stickstoff die Gewichtsmengen Sauerstoff, die sich mit derselben Gewichtsmenge Stickstoff verbinden, zueinander verhalten, wie 1:2:3:4:5. Die Unteilbarkeit der Atome verlangt, daß sich stets 1 oder 2 oder 3 usw. Atome Sauerstoff mit derselben Anzahl von Stickstoffatomen verbinden, und da jedem Atom ein unveränderliches Gewicht zukommt, so folgt hieraus das Gesetz von den multiplen Proportionen. Die chemischen Reaktionen beruhen hiernach auf der Trennung und Neugruppierung der Atome, die unverändert aus einer Verbindung in die andere übergehen. Das Gesetz der multiplen Proportionen kann dann die Fassung erhalten: Die Elemente verbinden sich in Gewichtsverhältnissen, die durch die Gewichte ihrer Atome oder einfache Vielfache davon ausgedrückt werden.

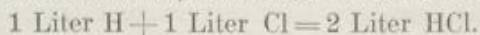
Es muß hierbei betont werden, daß DALTON die atomistische Struktur des Stoffs nicht aus dem Gesetz der multiplen Proportionen folgerte, sondern daß er den umgekehrten Weg ging. Erst die Atomtheorie führte ihn zu der Vorstellung, daß aus dem Gesetz der konstanten Verbindungsgewichte auch das der multiplen Proportionen folgt, und er bewies die Richtigkeit dieser Annahme durch die Untersuchung der Verbindungen aus Stickstoff und Sauerstoff.

Die Anschauung der atomistischen Struktur des Stoffs gestattet, mit Hilfe der schon früher (S. 14) angeführten Symbole der Elemente auch die chemischen Verbindungen durch sehr einfache Formeln auszudrücken und die bei chemischen Umsetzungen stattfindenden Vorgänge in Gestalt einer Formelgleichung wiederzugeben. Die Symbole für Wasserstoff (Hydrogenium) und Chlor, zwei gasförmige Elemente, sind H und Cl. Unter der Annahme, daß sich bei der Verbindung der beiden Elemente zu Chlorwasserstoff je 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Chlor vereinigt, ergibt sich für Chlorwasserstoff die Formel HCl und der Vorgang selbst läßt sich durch die Gleichung ausdrücken:

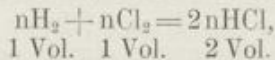


Während sich die Atomtheorie in der Fassung, die ihr DALTON gegeben hatte, als geeignet erwies, die Gewichtsverhältnisse zu erklären, in denen die Elemente zu Verbindungen zusammentreten, ergab sich eine Schwierigkeit, als man auch die einfachen Volumenverhältnisse der miteinander in Reaktion tretenden Gase mit ihr in

Einklang bringen wollte. Das gleiche Verhalten aller Gase gegen Druck- und Temperaturänderungen könnte dadurch seine Erklärung finden, daß alle Gase (bei gleicher Temperatur und gleichem Druck) in demselben Volumen auch dieselbe Anzahl von Atomen enthalten. Diese Annahme würde auch erklären, weshalb die Gase in einfachen Volumenverhältnissen miteinander reagieren. Enthält ein Liter eines jeden Gases n Atome, und je ein Atom Wasserstoff verbindet sich mit je einem Atom Chlor, so müssen sich gleiche Volumen beider Gase miteinander verbinden. Diese Folgerung wurde auch von GAY-LUSSAC aus dem von ihm gefundenen Gasreaktionsgesetz gezogen, doch schien eine Tatsache hiermit im Widerspruch zu stehen. Wenn n Atome Wasserstoff sich mit n Atomen Chlor zu n Atomen Chlorwasserstoff verbinden, so müßte der entstehende Chlorwasserstoff dasselbe Volumen erfüllen, wie der in Reaktion getretene Wasserstoff oder das Chlor, da er ja aus ebensovielen Atomen besteht, wie jedes dieser beiden Gase. Tatsächlich nimmt aber der entstehende Chlorwasserstoff den doppelten Raum ein, es besteht also die Gleichung:



Diese Schwierigkeit wurde durch eine Hypothese des italienischen Physikers AVOGADRO (1776—1856) beseitigt (1811). Das kleinste Teilchen einer chemischen Verbindung muß notwendigerweise aus noch kleineren Teilen, eben den Atomen der Elemente, bestehen, aus denen es sich zusammensetzt. Ebenso stellen nach AVOGADRO die kleinsten existenzfähigen Teilchen eines gasförmigen Elements noch eine Vereinigung mehrerer der eigentlichen Atome dar. Diese Anschauung ist geeignet, alle Volumenverhältnisse, die bei Gasreaktionen beobachtet werden, zu erklären. Zur richtigen Deutung der Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor genügt die Annahme, daß die kleinsten Gasteilchen sowohl des Wasserstoffs, wie des Chlors aus je 2 Atomen bestehen. Diese selbständigen Teilchen werden Molekeln oder Moleküle (*molecula*, kleine Masse) genannt und durch die chemischen Symbole so ausgedrückt, daß dem Symbol des betreffenden Elements die Atomzahl, die die Molekel enthält, beigefügt wird. So bedeuten die Formeln H_2 und Cl_2 die aus je 2 Atomen bestehenden Molekeln des Wasserstoffs und Chlors. Enthält ein Liter n Molekeln eines Gases, so besteht für die Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor die Gleichung:

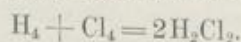


woraus sich ergibt, daß 1 l Wasserstoff und 1 l Chlor 2 l Chlorwasserstoff liefern müssen.

Indem AVOGADRO an Stelle der Atome die Molekeln als die kleinsten selbständigen Teilchen der Gase ansah, stellte er den Satz auf: Alle Gase haben unter gleichen äußern Bedingungen im gleichen Raum dieselbe Molekelzahl.

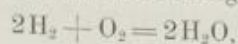
Seitdem unterscheidet man zwischen Molekeln und Atomen, und versteht unter Molekeln die kleinsten Teilchen eines Stoffs, die selbständig zu existieren vermögen, sie stellen die Grenze der mechanischen Teilbarkeit eines Körpers dar. Die Molekeln eines einheitlichen Körpers, gleichviel ob Element oder chemische Verbindung, sind sich alle gleich. Sie sind ihrerseits aus Atomen zusammengesetzt, die nicht durch mechanische, sondern nur durch chemische Eingriffe

voneinander getrennt werden können, um zum Aufbau anderer Molekeln zu dienen. Eine chemische Reaktion beruht demnach darauf, daß durch Einwirkung verschiedener Molekeln aufeinander neue Molekeln mit einer andern Anordnung der Atome entstehen. Aus wie vielen Atomen die Molekeln eines Elements, z. B. des Wasserstoffs oder Chlors, bestehen, geht aus dem Volumengesetz nicht hervor, das auch erfüllt wird, wenn wir diese Molekeln z. B. aus 4 Atomen und die Molekel des Chlorwasserstoffs aus je 2 Atomen Wasserstoff und Chlor bestehen lassen. Dann besteht die Gleichung:

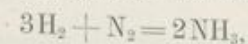


Also auch hierbei würden aus 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor 2 Vol. Chlorwasserstoff entstehen. Man hat indessen stets die einfachste Formel angewandt, also Wasserstoff und Chlor als zweiatomig angenommen, was sich nach späteren Feststellungen als richtig erwiesen hat.

Die AVOGADRO'sche Hypothese gestattet nun, die Formeln gasförmiger Verbindungen aufzustellen. Für die häufiger vorkommenden elementaren Gase hat sich die Annahme bewährt, daß ihre Molekeln aus 2 Atomen bestehen, so lautet die Formel der Wasserstoffmolekel H_2 , die der Sauerstoffmolekel (Oxygenium) O_2 usw. Wenn nun das Wasser bei der Zerlegung durch den elektrischen Strom 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff liefert, so muß die Molekel des Wassers doppelt so viele Wasserstoff- als Sauerstoffatome enthalten, wir werden seine Formel also schreiben H_2O . Für die Bildung des Wassers aus den Elementen besteht dann die Gleichung:



woraus sich ergibt, daß 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wasserdampf geben. Ammoniak läßt sich zerlegen in 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff (N, Nitrogenium), demnach kommt ihm die Formel NH_3 zu, und für seine Bildung gilt die Gleichung:



also 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff bilden 2 Vol. Ammoniak.

Über die wirklichen Gewichte der Atome und Molekeln wissen wir nichts Sicheres. Daß sie ganz außerordentlich klein sind, ergibt sich unter anderm daraus, daß ein stark riechender Körper einen sehr großen Raum mit seinem Geruch erfüllen kann, ohne daß durch die empfindlichste Wage eine Abnahme seines Gewichts festzustellen ist, trotzdem sich die Molekeln durch alle Teile des Raums verbreitet haben müssen. Es konnte festgestellt werden, daß sich noch $\frac{1}{4000000}$ mg einer stark riechenden Substanz durch den Geruchssinn wahrnehmen lassen. Die dünnsten, bisher dargestellten Goldblättchen besitzen eine Dicke von nur $0,5 \cdot 10^{-6}$ mm, dies dürfte also die Maximalgröße für den Durchmesser der Molekeln des Goldes sein. Physikalische Überlegungen haben schließlich zu der Annahme geführt, daß das Gewicht eines Atoms Wasserstoff, des leichtesten aller Elemente, annähernd 10^{-21} mg beträgt.

Hingegen lassen sich die Gewichte der Atome verschiedener Elemente miteinander vergleichen, und man erhält so Verhältniszahlen, die sich sehr genau bestimmen lassen. Diese Verhältniszahlen,

zahlen, sind für uns von größter Bedeutung, sie werden **Atomgewichte** oder Verbindungsgewichte der Elemente genannt. Um die Atomgewichte für sämtliche Elemente aufzustellen, ist es zunächst erforderlich, sich darüber zu einigen, welches Element man als Einheit betrachten will. DALTON wählte hierzu den Wasserstoff, da er das kleinste Atomgewicht besitzt, setzte dieses = 1 und verglich nun die Atomgewichte der andern Elemente hiermit. Hiernach gab also das Atomgewicht eines Elements an, wievielmals schwerer das Atom ist als das des Wasserstoffs. Heute hat man den Wasserstoff als Vergleichsgröße verlassen und bezieht die Atomgewichte auf Sauerstoff, weil die Atomgewichte der meisten Elemente sich nicht direkt mit dem des Wasserstoffs, wohl aber mit dem des Sauerstoffs vergleichen lassen, da er mit den meisten Elementen Verbindungen eingeht. Man vergleicht also die Atomgewichte der andern Elemente mit dem des Sauerstoffs, setzt aber dessen Atomgewicht nicht = 1, sondern = 16. Die Wahl dieser Zahl erklärt sich aus der historischen Entwicklung. Früher glaubte man, daß das Atomgewicht des Sauerstoffs genau 16mal so groß sei, als das des Wasserstoffs, und da dieses als Einheit betrachtet wurde, so betrug das Atomgewicht des Sauerstoffs 16. Dieses Verhältnis hat sich aber als nicht richtig erwiesen, vielmehr wissen wir heute, daß das Atomgewicht des Sauerstoffs 15,88 mal so groß ist als das des Wasserstoffs. Da nun die Atomgewichte der andern Elemente tatsächlich nicht durch einen Vergleich mit dem des Wasserstoffs, sondern mit dem des Sauerstoffs, unter der Annahme, daß dieses 16 beträgt, berechnet worden waren, so brauchte bei der Feststellung des neugefundenen Gewichtsverhältnisses zwischen Wasserstoff und Sauerstoff nur das Atomgewicht des Wasserstoffs eine Änderung zu erfahren. Das Atomgewicht des Wasserstoffs beträgt, wenn das des Sauerstoffs zu 16 angenommen wird, nicht mehr 1, sondern 1,008. Der Weg, den man einschlägt, um die Atomgewichte zu bestimmen, soll später beschrieben werden. Die folgende Tabelle enthält die Atomgewichte der heute sicher bekannten Elemente nebst ihren Symbolen.

Name	Symbol	Atomgewicht	Name	Symbol	Atomgewicht
Aluminium	Al	27,1	Gallium	Ga	69,9
Antimon	Sb	120,2	Germanium	Ge	72,5
Argon	Ar	39,9	Gold	Au	197,2
Arsen	As	75,0	Helium	He	4,0
Barium	Ba	137,37	Indium	In	114,8
Beryllium	Be	9,1	Iridium	Ir	193,1
Blei	Pb	207,10	Jod	J	126,92
Bor	B	11,0	Kadmium	Cd	112,40
Brom	Br	79,92	Kalium	K	39,10
Calcium	Ca	40,09	Kobalt	Co	58,97
Cäsium	Cs	132,81	Kohlenstoff	C	12,00
Cer	Ce	140,25	Krypton	Kr	83,0
Chlor	Cl	35,46	Kupfer	Cu	63,57
Chrom	Cr	52,1	Lanthan	La	139,0
Eisen	Fe	55,85	Lithium	Li	7,00
Erbium	Er	167,4	Magnesium	Mg	24,32
Fluor	F	19,0	Mangan	Mn	54,93
Gadolinium	Gd	157,3	Molybdän	Mo	96,0

Name	Symbol	Atomgewicht	Name	Symbol	Atomgewicht
Natrium	Na	23,00	Silicium	Si	28,3
Neodym	Nd	144,3	Stickstoff	N	14,01
Neon	Ne	20	Strontium	Sr	87,62
Nickel	Ni	58,68	Tantal	Ta	181,0
Niob	Nb	93,5	Tellur	Te	127,5
Osmium	Os	190,9	Terbium	Tb	159,2
Palladium	Pd	106,7	Thallium	Tl	204,0
Phosphor	P	31,0	Thor	Th	232,42
Platin	Pt	195,0	Thulium	Tu	168,5
Praseodym	Pr	140,6	Titan	Ti	48,1
Quecksilber	Hg	200,0	Uran	U	238,5
Radium	Ra	226,4	Vanadin	V	51,2
Rhodium	Rh	102,9	Wasserstoff	H	1,008
Rubidium	Rb	85,45	Wismut	Bi	208,0
Ruthenium	Ru	101,7	Wolfram	W	184,0
Samarium	Sm	150,4	Xenon	X	130,7
Sauerstoff	O	16,00	Ytterbium	Yb	172
Scandium	Sc	44,1	Yttrium	Y	89,0
Schwefel	S	32,07	Zink	Zn	65,37
Selen	Se	79,2	Zinn	Sn	119,0
Silber	Ag	107,88	Zirken	Zr	90,6

Die Atomtheorie hat sich bisher in allen ihren Anwendungen auf chemische Erscheinungen auf das beste bewährt, obwohl sie auf einer hypothetischen Grundanschauung beruht. Es ist natürlich denkbar, daß sich dieselben Erscheinungen auf andere Weise ebensogut erklären lassen, doch ist es zurzeit unmöglich, die außerordentliche Fülle chemischer Tatsachen, die sowohl in den bisher besprochenen Gesetzmäßigkeiten zutage treten, als auch in andern physikalischen und chemischen Erscheinungen, die noch Erwähnung finden sollen, auf anderem Wege ebenso einfach und ungezwungen zu deuten.

Molekulargewichte und Bestimmung der Dampfdichte.

Wie jedes Atom, so muß auch jede Molekel ihr unveränderliches Gewicht haben, und zwar ist das Molekulargewicht gleich der Summe der Atomgewichte. Wirken zwei chemische Verbindungen aufeinander ein, so kann das nur im Verhältnis ihrer Molekulargewichte oder ganzer Vielfacher davon geschehen. Auch die Molekulargewichte sind natürlich nur Verhältnissgewichte. Die Kenntnis dieser relativen Gewichte vermittelt uns bei gasförmigen Stoffen wiederum die Avogadro'sche Hypothese, denn da nach dieser sämtliche Gase im gleichen Volumen dieselbe Anzahl von Molekeln enthalten, so folgt daraus, daß die Gewichte gleicher Volumen verschiedener Gase sich zueinander verhalten, wie die Gewichte der Molekeln, oder die Volumengewichte der Gase verhalten sich wie ihre Molekulargewichte. Als der Wasserstoff noch die Einheit der Atomgewichte darstellte, war sein Molekulargewicht, da seine Molekel aus zwei Atomen besteht, = 2, und man verglich nun die Gewichte anderer Gase mit dem des Wasserstoffs. Diese Bedeutung hat er heute verloren, man hat vielmehr, da man die Atomgewichte auf Sauerstoff bezieht, dessen Atomgewicht man = 16 annimmt, den Sauerstoff auch zur Grundlage der Berech-

nung der Molekulargewichte gemacht. Die Molekel des Sauerstoffs ist zweiatomig, sein Molekulargewicht beträgt also 32. Ist ein Gas, gleichviel ob Element oder Verbindung, n mal so schwer als Sauerstoff, so ist sein Molekulargewicht $n \times 32$. Man kann sich als wirkliche Einheit der Molekulargewichte ein sogenanntes „Normalgas“ vorstellen, das genau 32mal leichter ist, als Sauerstoff. Dieses Normalgas besitzt dann das Molekulargewicht 1. Dann fällt die Dichte des Sauerstoffs oder sein spezifisches Gewicht, bezogen auf das Normalgas, mit seinem Molekulargewicht zusammen und dasselbe ist bei allen andern Gasen der Fall. Es kommt natürlich auf dasselbe heraus, wenn man das spezifische Gewicht eines Gases auf das (nur gedachte) Normalgas vom Molekulargewicht 1, oder wenn man es auf Sauerstoff mit dem Molekulargewicht 32 bezieht.

Die AVOGADRO'sche Regel zeigt also einen einfachen Weg, um die Molekulargewichte von Gasen und Dämpfen zu bestimmen. Es handelt sich nur darum, das Gewicht eines bestimmten Volumens des Gases festzustellen und es mit dem Gewicht, das dasselbe Volumen Sauerstoff unter gleichen physikalischen Bedingungen besitzt, zu vergleichen. Das Gewicht eines Liters Sauerstoff von 0° und unter 760 mm Druck beträgt 1,429 g, das Gewicht eines Liters Chlor unter denselben Bedingungen 3,1657 g. Nimmt man das spezifische Gewicht des Sauerstoffs zu 32 an, so ergibt sich das des Chlors aus der Gleichung: $32 : x = 1,429 : 3,1657$ oder $x = 70,9$, dies ist also das Molekulargewicht des Chlors.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts eines Gases geschieht in einer großen, mehrere Liter fassenden Glaskugel, die mit Hilfe einer Luftpumpe luftleer gemacht und gewogen wird. Sodann wird sie einmal mit reinem Sauerstoff und das andere Mal mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt und beide Male unter denselben Temperatur- und Druckverhältnissen gewogen. Zieht man von beiden Werten das Gewicht der luftleeren Kugel ab, so erhält man das Verhältnis des Gewichts des Sauerstoffs und des andern Gases, dessen spezifisches Gewicht man daraus berechnet.

Da zwischen Dämpfen und Gasen kein prinzipieller Unterschied besteht (S. 20), vielmehr sämtliche Gasgesetze auch für die Dämpfe ihre Gültigkeit behalten, so kann man mit Hilfe derselben Methode auch die Molekulargewichte der Dämpfe solcher Substanzen bestimmen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest sind, sofern sie sich nur ohne Zersetzung in den gasförmigen Zustand überführen lassen. Das spezifische Gewicht eines Dampfs nennt man die Dampfdichte des betreffenden Körpers. Die zu ihrer Bestimmung dienenden Methoden schlagen zweierlei Wege ein. Die eine von DUMAS (1827) herrührende, schließt sich eng der Bestimmung des spezifischen Gewichts der Gase an, indem ein Gefäß von bekanntem Gewicht und Inhalt mit dem Dampf der betreffenden Flüssigkeit gefüllt und gewogen wird. Nach der andern Methode wird eine bekannte Gewichtsmenge einer Substanz in Dampf übergeführt und das Volumen des Dampfs bei bekannter Temperatur und unter bekanntem Druck festgestellt. Aus Volumen und Gewicht läßt sich sodann das spezifische Gewicht berechnen. Dieses Verfahren wurde zuerst 1811 von GAY-LUSSAC angewandt und später von A. W. HOFMANN (1868) wesentlich verbessert.

Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, daß die in einem kleinen Gefäß abgewogene Menge Flüssigkeit in die TORICELLI'sche Leere eines Barometerrohrs gebracht wird, das von einem Heizmantel umgeben ist und durch den Dampf einer Heizflüssigkeit über den Siedepunkt der zu bestimmenden Substanz erhitzt wird. Aus Gewicht, Volumen, Temperatur und Druck läßt sich sodann die Dampfdichte ermitteln. Eine Modifikation dieses Verfahrens von VIKTOR MEYER ist die in der Ausführung bequemste und die heute am häufigsten angewandte Methode. Sie mißt nicht das Volumen des Dampfs direkt, sondern das durch den Dampf verdrängte Luftvolumen. Am Boden des weiten Zylinders F (Abb. 6) befindet sich die Heizflüssigkeit, deren Dampf den engeren Zylinder A umspült. Dadurch dehnt sich in diesem die Luft aus und entweicht durch das Rohr C. Ist die Temperatur konstant geworden, so wird die Öffnung des Rohrs C unter ein mit Wasser gefülltes und mit der Öffnung nach unten in einem Gefäß mit Wasser stehendes Meßrohr E gebracht, die in einem Glasröhrchen befindliche und genau gewogene Substanz in das Rohr B geworfen und der Stopfen sofort wieder luftdicht aufgesetzt. Die Substanz verdampft schnell in dem weiten Teile von A und der Dampf verdrängt ein gleiches Volumen Luft, die sich in der Meßröhre E ansammelt und dort die Temperatur der Umgebung annimmt, während sie vorher die Temperatur des erhitzten Apparats besaß. Man erhält also ein Volumen Luft, das ebensogroß ist, wie das Volumen der abgewogenen Substanz in Gasform sein würde, wenn es möglich wäre, sie bei gewöhnlicher Temperatur zu verdampfen. Dies hat den Vorteil, daß man die Temperatur des Dampfs gar nicht zu kennen braucht. Aus dem Gewicht der Substanz und dem Volumen, der Temperatur und dem Druck der in das Meßrohr übergegangenen Luftmenge wird das spezifische Gewicht des Dampfs in folgender Weise berechnet. Das Meßrohr mit dem darin aufgefangenen Luftvolumen wird in ein großes Gefäß mit Wasser so tief eingetaucht, daß das Niveau des Wassers außerhalb und innerhalb des Rohrs dasselbe ist, so daß die im Meßrohr eingeschlossene Luft sich unter dem gerade herrschenden Luftdruck befindet. Da sie mit Wasserdampf gesättigt ist, so ist zu berücksichtigen, daß die Luft im Meßrohr tatsächlich nicht den Druck ausübt, der dem Luftdruck das Gleichgewicht hält, sondern man erfährt ihren wahren Druck, wenn man den des Wasserdampfs vom Gesamtdruck abzieht. Den Druck des Wasserdampfs bei der herrschenden Temperatur entnimmt man einer Tabelle (Tab. II am Schluß des Werks). Bezeichnen wir diese Spannung des Wasserdampfs mit b , den Barometerstand mit B , die Temperatur, bei der die Ablesung des Luftvolumens erfolgt, mit t , die Anzahl Kubikzentimeter der im Meßrohr befindlichen Luft mit V , und waren ferner p mg Substanz in den Apparat gebracht worden, so nehmen diese p mg im Dampfzustande unter einem Druck von $B-b$ mm und bei einer Temperatur von t° das Volumen V ein. Nach der S. 18 für die Umrechnung eines Gasvolumens auf den Normalzustand entwickelten Formel ist dann das Luftvolumen bei 0° und unter 760 mm Druck

$$V_0 = \frac{V (B-b)}{760 (1 + 0,00366 \cdot t)} \text{ ccm}$$

Dies ist auch das Vol. des Dampfs von p mg Substanz unter Normalbedingungen und wir erfahren sein Molekulargewicht, wenn wir sein spezifisches Gewicht auf das des Sauerstoffs beziehen, das wir zu 32 annehmen, oder, was dasselbe ist, wenn wir berechnen, wievielmals schwerer der Dampf ist, als das gleiche Volumen des sogenannten Normalgases, das 32mal leichter ist als Sauerstoff. 1 ccm Sauerstoff wiegt unter Normalbedingungen 0,001429 g, 1 ccm des Normalgases also 0,00004466 g, das Volumen V_0 des Normalgases wiegt mithin

$$\frac{V (B-b) \cdot 0,00004466}{760 (1 + 0,00366 \cdot t)} \text{ Gramm,}$$

und um das Molekulargewicht unserer Substanzen zu finden, brauchen wir nur ihr Gewicht p durch das des Normalgases zu dividieren, es ist also

$$M = \frac{p \cdot 760 (1 + 0,00366 \cdot t)}{V \cdot (B-b) \cdot 0,00004466}$$

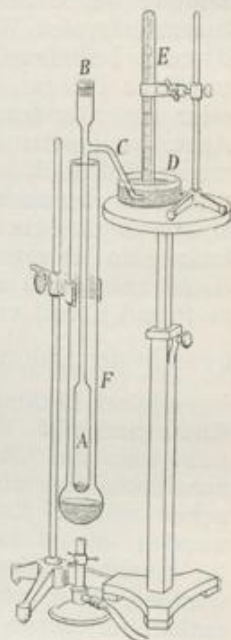


Abb. 6. Bestimmung der Dampfdichte nach VIKTOR MEYER.

Die Bestimmung des Molekulargewichts solcher fester Substanzen, die sich nicht unzersetzt in Dampfform überführen lassen, wird später erklärt werden (vgl. osmotischer Druck).

Es ist S. 25 auseinandergesetzt worden, daß mit Hilfe der Annahme, daß sämtliche Gase im gleichen Volumen dieselbe Anzahl Molekeln enthalten, ermittelt werden kann, wieviele Atome eines Elements in der Molekel einer Verbindung enthalten sind, was zur Aufstellung der Molekularformeln führt. Wir haben die Molekeln des Sauerstoffs, des Wasserstoffs, des Chlors, des Stickstoffs als aus zwei Atomen bestehend angenommen, weil das der einfachste überhaupt mögliche Fall ist, doch ist noch zu zeigen, daß sie nicht aus 4 oder 6 oder einer andern geraden Zahl von Atomen bestehen. Aus den Auseinandersetzungen auf S. 24 ergibt sich, daß eine Molekel Chlorwasserstoff halb so viel Chlor enthält, als eine Molekel freies Chlor, und daß demnach die Chlormolekel wenigstens aus 2 Atomen bestehen muß. Da das Chlor das Molekulargewicht 70,92 besitzt, so kann sein Atomgewicht höchstens halb so groß sein, also höchstens 35,46 betragen. Enthielte der Chlorwasserstoff je 2 Atome Wasserstoff und Chlor, entsprechend der Formel H_2Cl_2 , dann wäre das Atomgewicht des Chlors nur $\frac{35,46}{2}$, dann aber wäre es wahrscheinlich, daß

irgendeine Verbindung existierte, die in der Molekel nur ein Atom Chlor aufweist, die also in gasförmigem Zustande in einem Liter nur $\frac{1}{4}$ so viel Chlor enthält, als ein Liter freies Chlor, worüber das spezifische Gewicht des Gases, bzw. sein Molekulargewicht, Aufschluß geben würde. Eine solche Verbindung ist aber niemals aufgefunden worden, es ist keine gasförmige Chlorverbindung bekannt, von der 1 l weniger Chlor enthält, als 1 l Chlorwasserstoff. Demnach sind wir berechtigt, anzunehmen, daß die in der Molekel Chlorwasserstoff enthaltene Menge Chlor die kleinste ist, die überhaupt in eine chemische Verbindung einzutreten vermag, daß sie also das Atom des Chlors darstellt. Das Atomgewicht des Chlors ist daher gleich seinem halben Molekulargewicht, also = 35,46. Ebenso gibt es keine gasförmige Wasserstoffverbindung, die weniger Wasserstoff enthält, als das gleiche Volumen Chlorwasserstoff, es wird also die mit einem Atom Chlor verbundene Menge Wasserstoff die kleinste sein, die überhaupt in eine chemische Verbindung eintreten kann, d. h. ein Atom. Nun verbinden sich mit 35,46 Gewichtsteilen Chlor 1,008 Gewichtsteile Wasserstoff, das Atomgewicht des Wasserstoffs ist also 1,008, und da sein Molekulargewicht, wie sich aus dem spezifischen Gewicht des Wasserstoffs ergibt, doppelt so groß ist, so besteht seine Molekel aus zwei Atomen. In derselben Weise ergibt sich für Sauerstoff und Stickstoff, daß ihre Molekeln zweiatomig sind.

Nicht die Molekeln aller Elemente bestehen aus zwei Atomen, es gibt vielmehr eine beträchtliche Zahl, deren Molekeln einatomig sind, bei denen also das Molekulargewicht gleich dem Atomgewicht ist, und zwar ist das bei sämtlichen Metallen, deren Dampfdichte man bisher bestimmen konnte, der Fall. So gibt es z. B. keine Verbindung des Quecksilbers, deren Dampf weniger Quecksilber enthält, als dasselbe Volumen Quecksilberdampf, wir müssen also annehmen, daß hier die Molekel selbst die kleinste Menge darstellt, die in eine chemische Verbindung einzutreten vermag. Auch einige seltene gas-

förmige Elemente besitzen die Eigenschaft der Einatomigkeit. Hingegen gibt es auch Elemente, deren Molekeln aus mehr als zwei Atomen bestehen. So ergibt sich für den Phosphor aus seiner Dampfdichte das Molekulargewicht 124, die kleinste Menge Phosphor, die in einem bestimmten Volumen einer gasförmigen Verbindung vorkommt, beträgt aber nur den vierten Teil von der Menge Phosphor, die in Dampfform bei derselben Temperatur dasselbe Volumen einnimmt, sein Atomgewicht beträgt also nur 31 und seine Molekel besteht aus vier Atomen. Ebenso verhält es sich beim Arsen, dessen Molekulargewicht sich aus der Dampfdichte zu 300 ergibt, während sein Atomgewicht 75 beträgt.

Bedeutung der Formeln. Nach diesen Darlegungen gewinnen die Formeln der Elemente und Verbindungen eine neue Bedeutung. Wenn wir unter H nicht nur Wasserstoff, sondern ein Atom Wasserstoff verstehen, so ist damit eine ganz bestimmte relative Gewichtsmenge ausgedrückt. Auf Grund der Atomgewichte wissen wir jetzt, daß wir unter der Formel HCl eine Verbindung von 1,008 Gewichtsteilen Wasserstoff mit 35,46 Gewichtsteilen Chlor zu verstehen haben. Für das Element Wasserstoff ergibt sich nicht die Bezeichnung H, sondern H_2 , denn das Wasserstoffgas besteht aus zweiatomigen Molekeln, ebenso ist die Formel des elementaren Sauerstoffs O_2 , die des Stickstoffs N_2 . Aus der Formel einer chemischen Verbindung erkennen wir nicht nur, aus welchen Elementen sie besteht, sondern auch, in welchen Gewichtsverhältnissen diese Elemente zusammengetreten sind. So sagt die Formel H_2O für Wasser, daß sich $2 \times 1,008$ Gewichtsteile Wasserstoff mit 16 Gewichtsteilen Sauerstoff verbunden haben, die Formel H_3N für Ammoniak, daß $3 \times 1,008$ Gewichtsteile Wasserstoff mit 14,04 Gewichtsteilen Stickstoff verbunden sind.

Die durch das Molekulargewicht angegebene Gewichtsmenge, in Grammen abgewogen, nennt man eine Grammolekel oder kürzer ein **Mol** der betreffenden Substanz, sei es Element oder chemische Verbindung. Unter einem Mol Sauerstoff versteht man demnach 32 g Sauerstoff, unter einem Mol Wasserstoff 2,016 g Wasserstoff ($2 \times 1,008$), ein Mol Chlorwasserstoff beträgt 36,458 g dieser Verbindung ($1,008 + 35,45$), ein Mol Wasser stellt 18,016 g Wasser dar ($2 \times 1,008 + 16$) usw. Da bei chemischen Umsetzungen die verschiedenen Substanzen im Verhältnis ihrer Molekulargewichte oder einfacher Vielfacher davon aufeinander einwirken, so wird von den Molen bei der Betrachtung der quantitativen Verhältnisse sehr häufig Gebrauch gemacht.

Beziehung zwischen Atomgewicht und spezifischer Wärme. Als das Atomgewicht eines Elements betrachten wir das relative Gewicht der kleinsten Menge, die in einer chemischen Verbindung enthalten sein kann. Wenn diese Größe auch durch die Untersuchung einer großen Zahl von Verbindungen eines Elements ermittelt worden ist, so besteht doch immer noch die Möglichkeit, daß es eine noch nicht bekannte oder noch nicht untersuchte Verbindung gibt, die in einem Mol eine noch kleinere Menge des betreffenden Elements enthält, die auf diese Weise gefundenen Atomgewichte sind daher nur Maximalgrößen, die Methode gibt aber keine Gewähr dafür, daß das wirkliche Atomgewicht nicht die Hälfte oder ein Drittel oder überhaupt einen Bruchteil des berechneten beträgt. Die Entscheidung hierüber läßt sich aber aus der 1819 von DULONG und PETIT aufge-

fundenen Beziehung zwischen dem Atomgewicht und der spezifischen Wärme eines Elements herleiten. Gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper erfordern verschiedene Wärmemengen, wenn man ihre Temperatur um dieselbe Anzahl von Graden erhöhen will, und die spezifische Wärme gibt an, wievielmals mehr Wärme ein Körper zur Erwärmung um 1° braucht, als das gleiche Gewicht Wasser. DULONG und PETIT fanden, daß die spezifische Wärme eines Elements um so geringer ist, je größer sein Atomgewicht ist, daß also die spezifischen Wärmen der Elemente sich umgekehrt verhalten, wie ihre Atomgewichte, oder daß das Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht für alle Elemente eine konstante Größe darstellt. Hieraus folgt, daß alle Atome dieselbe Wärmemenge erfordern, um ihre Temperatur um einen bestimmten Betrag zu erhöhen. Trotz ihres verschiedenen Gewichts und ihrer verschiedenen Natur verhalten sich alle Elemente der Wärme gegenüber gleich. Nimmt man also Mengen der verschiedenen Elemente, die im Verhältnis ihrer Atomgewichte stehen, so wird auch dieselbe Wärmemenge dieselbe Temperaturerhöhung herbeiführen, denn wenn ein Element ein n mal so hohes Atomgewicht besitzt als ein anderes, so enthalten n g des ersten ebensoviele Atome, wie 1 g des andern. Das Produkt aus der spezifischen Wärme eines Elements und seinem Atomgewicht nennt man seine Atomwärme. Es besitzen also alle Elemente dieselbe Atomwärme. Wie die folgenden Beispiele zeigen, ist die Übereinstimmung nicht ganz genau, doch liegen sämtliche Atomwärmen in der Nähe von 6.

Element	Atomgewicht	Spez. Wärme	Atomwärme
Wismut	208	0,03	6,2
Blei	207	0,031	6,4
Gold	197	0,032	6,3
Platin	195	0,032	6,2
Silber	108	0,056	6,0
Kupfer	63,6	0,093	5,9
Eisen	56	0,112	6,3
Schwefel	32	0,18	5,7

Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, zu entscheiden, ob das aus der Zusammensetzung der Verbindungen eines Elements berechnete Atomgewicht mit dem wahren übereinstimmt oder ein Vielfaches davon darstellt, denn da die Beziehung besteht: Atomgewicht \times Spezifische Wärme = 6, so ist das Atomgewicht = 6 : Spezifische Wärme.

Die Übereinstimmung der Atomwärmen ist nur eine annähernde, was sich daraus erklärt, daß die spezifische Wärme auch für ein und dasselbe Element nicht unter allen Umständen denselben Wert hat, sondern z. B. mit der Temperatur wechselt. Sehr groß sind aber die Abweichungen von dem Werte 6, die die Atomwärmen einiger Elemente mit niedrigem Atomgewicht aufweisen.

Element	Atomgewicht	Spez. Wärme	Atomwärme
Kohlenstoff (als Diamant)	12	0,14	1,7
Bor	11	0,25	2,8

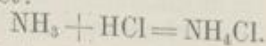
Auch diese Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß sich die spezifische Wärme aller Stoffe mit der Temperatur, bei der sie

gemessen wird, ändert. Mit zunehmender Temperatur erreicht sie aber bei allen Elementen einen Grenzwert, der zu der Atomwärme 6 führt. Infolgedessen geben auch die Elemente mit niedrigem Atomgewicht, wenn ihre spezifischen Wärmen bei hoher Temperatur bestimmt werden, für die Atomwärme Zahlen, die sich diesem Werte nähern.

Diese Darlegungen beziehen sich nur auf die Elemente in festem Zustande. Man kann die Atomwärme auch als die Wärmemenge bezeichnen, die soviel Gramm eines Elements, als das Atomgewicht angibt, d. h. ein Grammatom, um 1° erwärmt. Die Wärmemenge, die 1 g Wasser um 1° erwärmt, heißt eine Kalorie, zur Erwärmung eines Grammatoms eines Elements um 1° sind also sechs Kalorien erforderlich.

Das Molvolumen der Gase. Die AVOGADRO'sche Hypothese verlangt, daß die Volumen verschiedener Gase, die gleichviel Molekeln enthalten, gleich groß sind. Mithin muß das Volumen eines Mols aller Gase dasselbe sein, denn die Mole stehen im Verhältnis der Molekulargewichte. Eine Grammolekel oder ein Mol Sauerstoff, d. h. 32 g Sauerstoff, nimmt bei 0° und unter 760 mm Druck einen Raum von 22,4 Liter ein, und dies ist auch das Volumen eines Mols irgend-eines andern Gases. Dieses Molvolumen ist für spätere Darlegungen von Wichtigkeit.

Abnorme Dampfdichten. Dissoziation. Die Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Dampfdichte führt in einigen Fällen zu Resultaten, die ihre Brauchbarkeit in Frage zu stellen scheinen. Bestimmt man z. B. das spez. Gewicht des Dampfs des Jods, eines bei gewöhnlicher Temperatur festen Elements, das bei 114° schmilzt und sich bei 184° in einen violetten Dampf verwandelt, so ergibt sich das Molekulargewicht 254. Das Atomgewicht des Jods beträgt 127, seine Molekel besteht also aus 2 Atomen. Dieser Wert von 254 wird indessen nur gefunden, wenn die Temperatur bei der Bestimmung der Dampfdichte nicht über 500° steigt. Oberhalb 500° dehnt sich der Joddampf schneller aus, als die Temperaturerhöhung für ein normales Gas erwarten läßt, und das aus der Dampfdichte berechnete Molekulargewicht ist daher kleiner als 254. Je höher die Temperatur steigt, desto größer wird die Abweichung, und bei 1500° ist das Molekulargewicht schließlich gleich der Hälfte des ursprünglich gefundenen, d. h. es ist gleich dem Atomgewicht. Eine weitere Erhöhung der Temperatur bringt keine Abweichung von der normalen Ausdehnung mehr hervor. Wir werden die Erscheinung dahin zu deuten haben, daß durch die Wärme nicht nur Bewegungen der Molekeln, sondern auch solche der Atome hervorgerufen werden, Bewegungen, die schließlich so stark werden, daß sich die Atome einer Molekel voneinander trennen. Bei 1500° besteht also nicht mehr ein Gas der Formel J₂, sondern der Formel J, und mithin ist das Molekulargewicht bei dieser Temperatur gleich dem Atomgewicht. Man nennt diese Erscheinung der Spaltung von Molekeln Dissoziation. Wie das Jod dissoziieren auch die Molekeln anderer mehratomiger Elemente, ebenso wie gasförmige Verbindungen, doch liegt für die meisten Elemente die Dissoziationstemperatur wesentlich höher als beim Jod. Bei Verbindungen kann die Dissoziation zuweilen schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur eintreten. Wirken die beiden Gase Chlorwasserstoff und Ammoniak aufeinander ein, so entsteht ein festes Salz, das Ammoniumchlorid oder der Salmiak, das sich nach der Gleichung bildet:



Der Salmiak verwandelt sich bei etwa 350°, ohne zu schmelzen, in Dampf, der sich beim Abkühlen wieder in die feste Verbindung zurück verwandelt. Gemäß der Formel NH_4Cl sollte die Verbindung das Molekulargewicht 53,5 besitzen ($\text{N} = 14,04$ $\text{H}_4 = 4 \times 1$, $\text{Cl} = 35,45$), doch ist die Dampfdichte nur halb so groß, als diese Formel erwarten läßt, d. h. es muß die doppelte Anzahl von Molekeln entstanden sein. Es läßt sich nun zeigen, daß der Dampf fast keinen Salmiak enthält, sondern daß Chlorwasserstoff und Ammoniak in ihm nebeneinander existieren, daß also tatsächlich die doppelte Anzahl von Molekeln vorhanden ist. Auch hier verursacht also die Wärme eine Dissoziation. Die Anzahl der dissoziierten Molekeln ist abhängig von dem Maß der Erwärmung, jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Grad der Dissoziation, d. h. ein bestimmtes Verhältnis zwischen noch nicht dissoziierter Substanz und ihren Zerfallprodukten. Die Dissoziation ist wohl zu unterscheiden von der eigentlichen Zersetzung, bei dieser kann der Ausgangskörper nicht leicht wieder aus den Zerfallprodukten zurückerhalten werden, eine Zersetzung tritt z. B. bei der Zerstörung des Zuckers durch Wärme ein. Bei der Dissoziation hingegen findet die Rückbildung des Ausgangskörpers statt, wenn die Ursache der Dissoziation, also die Wärme, verschwindet.

Kinetische Gastheorie, Abweichung von den Gasgesetzen.

Die physikalischen Eigenschaften der Gase können ebenso wie die chemischen durch die Molekularhypothese ihre Erklärung finden. Nach der kinetischen Gastheorie (kinēsis, Bewegung) sind die Molekeln eines Gases in schneller, geradliniger Bewegung begriffen. Sie fliegen nach allen Richtungen durch den Raum, da aber sehr häufig Zusammenstöße stattfinden, bei denen sie sich wie elastische Bälle verhalten, so legen sie Zickzackwege zurück. Durch den Anprall der Molekeln eines in einem Gefäße eingeschlossenen Gases an die Gefäßwände entsteht der Gasdruck. Die Geschwindigkeit der Bewegung wächst proportional der Temperatur, woraus sich das GAY-LUSSAC'sche Gesetz (S. 18) ergibt. Wird das Volumen eines Gases durch Druck auf die Hälfte verringert, so stoßen in der Zeiteinheit doppelt so viele Gasmolekeln auf die Gefäßwand, der Druck muß sich daher verdoppeln, was dem BOYLE'schen Gesetz entspricht (S. 17). Sowohl das GAY-LUSSAC'sche wie das BOYLE'sche Gesetz besitzen aber nicht für alle Temperaturen und alle Drucke strenge Gültigkeit, vielmehr finden sich bei allen Gasen um so größere Abweichungen, je tiefer die Temperatur und je größer der Druck ist, d. h. je mehr sich die Gase dem Punkte nähern, bei dem sie in den flüssigen Zustand übergehen. Diese Abweichungen hat VAN DER WAALS auf zwei Umstände zurückgeführt. Einmal ist der Raum, den die Gasmolekeln für ihre Bewegungen zur Verfügung haben, nicht gleich dem Volumen des Gases, sondern gleich diesem Volumen vermindert um das der Molekeln selbst. Dieses ist allerdings im Verhältnis zu dem ganzen Gasvolumen sehr klein, wird sich aber um so mehr bemerkbar machen, je mehr das Gesamtvolumen durch Zusammenpressen oder Abkühlung verkleinert wird. Sodann werden die einzelnen Molekeln eine gewisse Kohäsion aufeinander ausüben, was ihre freie Bewegung beeinträchtigen muß, und zwar wird sich die Kohäsion ebenfalls um so stärker geltend machen, je mehr die Molekeln einander genähert werden. Beide Umstände erklären also die Abweichungen von den Gasgesetzen bei niedrigerer Temperatur und starkem Druck.

Wertigkeit oder Valenz. Äquivalentgewichte.

Wir haben aus den Volumenverhältnissen bei der Bildung des Chlorwasserstoffs, des Wassers und des Ammoniaks gesehen, daß diesen Verbindungen die Formeln HCl , H_2O und H_3N zukommen (S. 25). Fügen wir noch eine vierte Verbindung hinzu, das Methan, dessen Molekel aus einem Atom Kohlenstoff und vier Atomen Wasserstoff besteht, gemäß der Formel CH_4 , so sehen wir, daß sich ein oder zwei oder drei oder vier Atome Wasserstoff mit je einem Atom eines andern Elements verbinden können. Hingegen gibt es kein einziges Element, von dem sich mehrere Atome mit einem Atom Wasserstoff verbinden. Man bezeichnet die Fähigkeit eines Elements, eine bestimmte Anzahl Wasserstoffatome zu binden, als seine Wertigkeit oder Valenz, und sagt, das Chlor ist einwertig, der Sauerstoff zweiwertig, der Stickstoff dreiwertig, der Kohlenstoff vierwertig. Der Wasserstoff dient also als Maß der Wertigkeit der Elemente, indem man ihn selbst als einwertig betrachtet. Natürlich kann man die Wertigkeit eines Elements auch nach der Anzahl der Atome eines andern einwertigen Elements bemessen, mit dem es sich verbindet, und da der Wasserstoff bei weitem nicht mit allen Elementen Verbindungen eingeht, so dient vielfach, z. B. bei den Metallen, das Chlor als Maß der Wertigkeit. Die Wertigkeit, die ein Element gegen Wasserstoff besitzt, behält es in den meisten Fällen auch gegen andere Elemente. So entspricht der Verbindung CH_4 eine solche der Formel CCl_4 , Kohlenstoff ist also sowohl gegen Wasserstoff als gegen Chlor vierwertig, und es können daher vier Chloratome die vier Wasserstoffatome im Methan ersetzen. Sauerstoff als zweiwertiges Element vermag das Bindungsbestreben von zwei Atomen Wasserstoff zu befriedigen, zur Sättigung der vier Bindungseinheiten oder Valenzen des Kohlenstoffs werden daher nur zwei Atome Sauerstoff erforderlich sein, Kohlenstoff und Sauerstoff bilden daher die Verbindung CO_2 . Die konstante Zusammensetzung der Verbindungen lehrt nun, daß das Bindungsbestreben der Atome befriedigt sein muß. Denken wir uns z. B. eine Verbindung zwischen einem Sauerstoffatom und einem Wasserstoffatom, entsprechend der Formel HO , so würde der Sauerstoff noch eine freie Valenz besitzen und eine solche Verbindung ist ebensowenig existenzfähig, wie freie Atome Wasserstoff oder Sauerstoff, die ja auch freie Valenzen besitzen würden. In den Molekeln der zweiatomigen Elemente H_2 , O_2 usw. sättigen sich die Valenzen der Atome gegenseitig. Es wird sich indessen später zeigen, daß wir bei einzelnen Elementen doch freie Valenzen annehmen müssen. Ein Beispiel hiervon haben wir schon beim Jod kennengelernt, dessen Dampf bei sehr hoher Temperatur einatomig ist (S. 33). Auch gibt es zahlreiche Fälle, wo ein Element gegenüber einem andern in verschiedenen Wertigkeitsstufen aufzutreten vermag. Als Beispiel diene das Eisen (Fe , Ferrum), das sich sowohl mit zwei, wie mit drei Atomen Chlor zu den Verbindungen FeCl_2 und FeCl_3 vereinigen kann, das also gegenüber dem Chlor sowohl zwei-, als dreiwertig auftritt. Aus den Formeln HCl und H_2O geht hervor, daß ein Atom Sauerstoff doppelt soviel Wasserstoff zu binden vermag, als ein Atom Chlor, d. h. ein Atom Sauerstoff ist gleichwertig oder äquivalent zwei Atomen Chlor. Wollen wir aus den Formeln HCl , H_2O , H_3N , H_4C berechnen, welche Gewichtsmengen Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff sich mit ein und derselben Gewichtsmenge Wasser-

stoff verbinden, so brauchen wir nur ihre Atomgewichte durch die Anzahl der Wasserstoffatome, mit denen sie sich verbinden, zu dividieren. Wir erfahren dann, wieviel Gramm eines jeden sich mit einem Gramm-atom Wasserstoff, d. i. das Atomgewicht in Grammen ausgedrückt, also mit 1,008 g Wasserstoff verbinden. Die Rechnung ergibt, daß 1 Gramm-atom Wasserstoff mit 35,45 g Chlor, mit $16:2=8$ g Sauerstoff, mit $14,04:3=4,68$ g Stickstoff und mit $12:4=3$ g Kohlenstoff zusammentritt. Es sind also 35,45 Gewichtsteile Chlor gleichwertig oder äquivalent 8 Gewichtsteilen Sauerstoff, 4,68 Gewichtsteilen Stickstoff und 4 Gewichtsteilen Kohlenstoff. Man nennt diese Zahlen, die angeben, in welchen Gewichtsmengen sich die Elemente gegenseitig vertreten können, ihre Äquivalentgewichte, und zwar erfährt man sie, wenn man die Atomgewichte der Elemente durch ihre Wertigkeit dividiert. Bezieht man die Äquivalentgewichte ebenso wie die Atomgewichte auf Sauerstoff, so ist das Äquivalentgewicht eines Elements die Gewichtsmenge, die sich mit 8 Gewichtsteilen Sauerstoff verbindet.

Schmelzpunkt und Siedepunkt.

Die Wärme ist eine Form der Energie, und zwar betrachten wir sie als Bewegungsenergie. Nach dieser Anschauung ist es die Bewegung der kleinsten Massenteilchen, der Molekeln, die sich unserem Gefühl als Wärme bemerkbar macht. Einer Steigerung der Temperatur entspricht eine Zunahme der Bewegung. Diese Annahme gibt eine zwar hypothetische, aber sehr anschauliche Erklärung für die Wärmeerscheinungen. Wird ein fester Körper erwärmt, so werden die Schwingungen der Molekeln um ihre Gleichgewichtslagen immer heftiger, sie beanspruchen dazu einen größeren Spielraum und die Folge ist, daß sich der Körper ausdehnt. Bei fortgesetztem Erwärmen wird die Bewegung schließlich so heftig, daß die molekularen Anziehungskräfte, die als Kohäsion in Erscheinung treten, soweit überwunden werden, daß die Molekeln nicht mehr in ihre früheren Gleichgewichtslagen zurückkehren, sie fließen vielmehr nebeneinander hin, ohne sich aber, da ein geringer Grad gegenseitiger Anziehungskraft noch vorhanden ist, völlig voneinander zu trennen. Der Körper verwandelt sich bei dieser Temperatur in eine Flüssigkeit. Ist dieser Punkt, bei dem die Substanz zu schmelzen beginnt, erreicht, so tritt trotz weiterer Wärmezufuhr zunächst keine Temperaturerhöhung mehr ein, bis die Substanz durch ihre ganze Masse geschmolzen ist. Die während des Schmelzens zugeführte Wärme dient dazu, die Kräfte zu überwinden, die die Molekeln in ihren bisherigen Gleichgewichtslagen zurückhalten. Wird nach vollständigem Schmelzen die Wärmezufuhr fortgesetzt, so steigt die Temperatur wieder, die Bewegung der Molekeln wird immer heftiger, bis schließlich die Kohäsion gänzlich überwunden wird, die einzelnen Molekeln sich von der Flüssigkeit trennen und sich frei in dem Raume über der Flüssigkeit bewegen. Das ist die Temperatur, bei der die Flüssigkeit siedet. Ein allmählicher Übergang der Molekeln von der Oberfläche der Flüssigkeit in den Luftraum findet auch bei tieferer Temperatur statt, worauf die Verdunstung beruht, aber erst beim Siedepunkte ist die Bewegungskraft aller Molekeln so groß, daß sie dem Luftdruck das Gleichgewicht hält. Ist der Siedepunkt der Flüssigkeit erreicht, so findet, ebenso wie beim Schmelzpunkt, zunächst keine weitere Temperaturerhöhung statt, sondern die zugeführte Wärmemenge dient dazu, die letzten Kohäsions-

kräfte zu überwinden und die Temperatur bleibt konstant, bis die gesamte Flüssigkeit sich in Dampf verwandelt hat. Hieraus folgt, daß es beim Erwärmen einer Substanz zwei feste Punkte gibt, bei denen die Temperatur eine Zeitlang unverändert bleibt, nämlich den Schmelzpunkt und den Siedepunkt. Geht ein Gas in eine Flüssigkeit und eine Flüssigkeit in einen festen Körper über, so wiederholen sich dieselben Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge, beim Verflüssigungspunkte eines Dampfs wird die Wärme wieder abgegeben, die der auf den Siedepunkt erhitzten Flüssigkeit zugeführt werden mußte, damit vollständige Verdampfung eintrat, und beim Erstarren einer Flüssigkeit wird ebenso die zum Schmelzen verbrauchte Wärme wieder frei.

Also auch hier sind dieselben festen Punkte zu beobachten, Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt fallen zusammen, ebenso wie Siedepunkt und Verflüssigungspunkt. Jede reine, im chemischen Sinne einheitliche Substanz besitzt also einen ganz bestimmten Schmelzpunkt und, soweit sie sich unzersetzt vergasen läßt, auch einen bestimmten Siedepunkt. Beimengungen fremder Substanzen verändern sowohl Schmelzpunkt als Siedepunkt, die genaue Bestimmung dieser beiden Temperaturpunkte ist daher für die Beurteilung der Stoffe von großer Bedeutung.

Da die Temperatur eines schmelzenden Körpers solange unverändert bleibt, bis er vollständig geschmolzen ist, so ist es leicht, den Schmelzpunkt festzustellen, indem man ein Thermometer in die feste, pulverförmige Substanz bringt, erwärmt und beobachtet, bei welcher Temperatur das Thermometer eine Zeitlang konstant bleibt. Diese Methode mit Hilfe der latenten Schmelzwärme ist die genaueste.¹ Hierzu gehören stets einige Gramm Substanz, man ist aber auch in der

Lage, allerdings mit etwas geringerer Genauigkeit, mit sehr geringen Substanzmengen Schmelzpunktsbestimmungen auszuführen, und zwar ist dies die übliche, in chemischen Laboratorien allgemein angewandte Methode. Man bedient sich hierzu dünnwandiger, an einem Ende zugeschmolzener, 1 mm weiter Glasröhrchen (Abb. 7), in die soviel Substanz gebracht wird, daß sie nach dem Zusammendrücken eine etwa 2 mm hohe Schicht bildet. Zur Bestimmung dient der in Abb. 8 wieder gegebene Apparat. Ein langhalsiger Kolben wird zu $\frac{3}{4}$ mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, das Röhrchen mit der Substanz haftet von selbst an dem mit Schwefelsäure befeuchteten untersten Teil des



Abb. 7.
Röhrchen
zur
Schmelz-
punkts-
bestim-
mung.

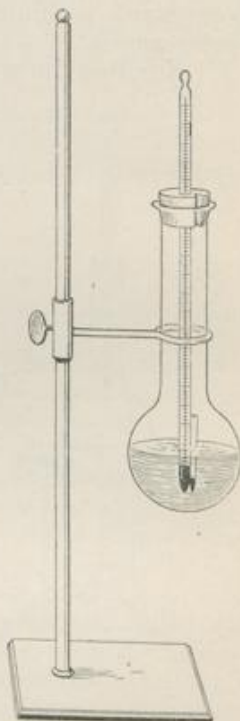


Abb. 8. Bestimmung
des
Schmelzpunkts.

¹ LANDOLT, Zeitschrift für physik. Chemie, 4, 349 [1889].

Thermometers und wird, wie aus der Abbildung zu ersehen, in die Schwefelsäure des Kolbens gebracht. Substanz und Quecksilberkugel müssen sich in gleicher Höhe und in der Mitte der Schwefelsäure befinden. Der Kork, durch den das Thermometer in den Kolben hineintragt, muß noch einen zweiten Einschnitt besitzen, um der sich bei der Erwärmung ausdehnenden Luft den Austritt zu gestatten. Der Kolben wird ganz allmählich durch eine kleine Flamme erwärmt, wobei man die Substanz im Röhrchen andauernd beobachtet. Ist ihr Schmelzpunkt erreicht, so verflüssigt sie sich plötzlich und wird durchsichtig, in diesem Moment liest man die Temperatur des Thermometers ab. Eine allmähliche Schwarzfärbung der Schwefelsäure durch Hineinfallen von Staub verhindert man dadurch, daß man ihr ein Körnchen Salpeter zusetzt.

Zur Bestimmung des Siedepunkts einer Flüssigkeit unterwirft

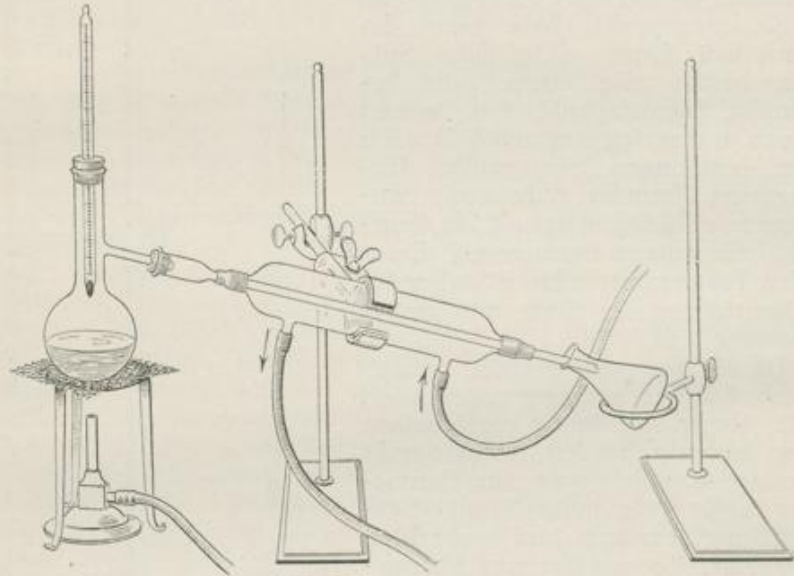


Abb. 9. Bestimmung des Siedepunkts.

man sie der Destillation (von destillare, herabträufeln). Das Destillierkölbchen wird zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt, die Quecksilberkugel des Thermometers befindet sich unterhalb des seitlichen Ablaufrohrs, das in einen Liebig'schen Kühler mündet, in dem sich die Dämpfe verdichten (Abb. 9). So lange eine einheitliche Flüssigkeit überdestilliert, bleibt das Thermometer konstant, doch zeigt es die Temperatur des Dampfes nur dann richtig an, wenn nicht nur die Quecksilberkugel, sondern auch der ganze Quecksilberfaden vom Dampf umspült wird. Bei höhersiedenden Flüssigkeiten ragt aber häufig der Quecksilberfaden noch über den Kork, der das Thermometer festhält, hinaus. Es ist dann für diesen Teil des Fadens eine Korrektur erforderlich, die sich aus der Länge des herausragenden Fadens und seiner Temperatur ergibt. Diese erfährt man mit genügender Genauigkeit durch ein zweites Thermometer, das man an dem ersten so anbringt, daß sich seine Quecksilberkugel in der Mitte des herausragenden Fadens befindet. Die Korrektur ergibt sich

dann, indem zu der beobachteten Siedetemperatur die Größe $0,000154 n$ ($t - t'$) zugezählt wird. In dieser Formel bedeutet die Zahl $0,000154$ den scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers (der wahre Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers beträgt $0,000181$, siehe S. 10, durch die gleichzeitige Ausdehnung des Glases kommt aber die des Quecksilbers nicht voll zur Geltung), n ist die Zahl der herausragenden Thermometergrade, t die Temperatur des Hauptthermometers, t' die des Hilfsthermometers.

Nahe verwandt mit der Destillation ist die Sublimation, worunter man die direkte Umwandlung eines festen Körpers in Dampf und die Rückverwandlung des Dampfes mit Übergehung des flüssigen Zustands versteht. Sie tritt beim Erwärmen solcher Substanzen ein, die leichter verdampfen als schmelzen. Wird etwas Jod in einem Kolben mäßig erwärmt, so findet kein Schmelzen statt, sondern der Kolben erfüllt sich mit einem violetten Dampf, der sich an den oberen, kälteren Teilen der Kolbenwandung in Form kleiner Kriställchen wieder verdichtet. Sublimierende Substanzen lassen sich leicht von nichtflüchtigen trennen, so bedient man sich der Sublimation zur Gewinnung der Benzoesäure aus dem Benzocharz.

Kristallisation.

Beim Eindampfen einer Lösung scheidet sich der gelöste Stoff infolge der Entziehung des Lösungsmittels allmählich aus. Hierbei nimmt er in den meisten Fällen geometrisch bestimmte Formen an, die man als Kristalle bezeichnet, und die dadurch charakterisiert sind, daß ihre Begrenzungsflächen unter bestimmten Winkeln zusammentreffen. Das Wesen der Kristalle besteht in der gesetzmäßigen Anordnung der Molekeln. Die Kristalle werden um so größer, je langsamer und ungestörter sie sich bilden können, da die kleinen durch gleichmäßige Anlagerung an alle vorhandenen Flächen wachsen. Kristalle haben im allgemeinen das Bestreben, sich selbständig, getrennt von anderen Stoffen, auszuscheiden. Hierauf beruht die Reinigung kristallisierbarer Substanzen durch Umkristallisieren. Man löst die Substanz in möglichst wenig heißem Wasser, worauf sie beim Erkalten von selbst ausfällt. Die Kristallisation beginnt nicht inmitten der Lösung, sondern an den Gefäßwandungen, dort verwachsen die Kristalle häufig zu Aggregaten, die zwischen den einzelnen Kristallen Mutterlauge einschließen, wodurch ihre Reinigung durch Abwaschen erschwert wird. Um das zu vermeiden, bedient man sich häufig der gestörten Kristallisation, indem man die Lösung während des Verdampfens oder Erkaltes umrührt, wodurch die Bildung größerer Kristalle verhindert und die Abscheidung eines Kristallpulvers erzielt wird. Will man hingegen schöne Kristalle darstellen, so dampft man die Flüssigkeit ein, bis etwas Salz auskristallisiert, löst dieses durch Zusatz von möglichst wenig kaltem Wasser und läßt die Lösung ungestört verdunsten.

Im Gegensatz zu diesen kristallisierten Formen stehen die der amorphen Substanzen (amorphos, gestaltlos), bei denen die Molekeln regellos angeordnet sind, die daher keine regelmäßigen Begrenzungsflächen besitzen und in beliebiger Gestalt auftreten können. Der Unterschied zwischen kristallisierten und amorphen Körpern macht sich nicht nur in der Verschiedenheit ihrer Gestalt geltend, sondern hauptsächlich in ihrem physikalischen Verhalten. Die Kristalle verhalten sich nach

verschiedenen Richtungen gegen Druck, Wärme, Licht, Elektrizität verschieden, während die amorphen Körper nach allen Richtungen gleichwertig sind. Amorphe Substanzen gehen häufig allmählich in den kristallisierten Zustand über, was mit einer Änderung ihrer Dichte, spezifischen Wärme und Leitfähigkeit für Licht, Wärme und Elektrizität verbunden ist.

Trotz ihrer großen Mannigfaltigkeit lassen sich die verschiedenen Kristalle auf sechs Kristallsysteme zurückführen, die durch ihre Symmetrieverhältnisse charakterisiert sind. Die wichtigsten Symmetrieelemente sind die Symmetrieebenen, von denen jede einen Körper so teilt, daß die entstehenden Hälften sich verhalten wie Bild und Spiegelbild. Das höchst symmetrische System, das reguläre, besitzt neun Symmetrieebenen, das niedrigst symmetrische, das trikline, keine. Diese Symmetrieverhältnisse bedingen die Möglichkeit, die Kristalle der verschiedenen Systeme durch ihre Achsen zu charakterisieren, auf die sich die Flächen jedes Kristalls beziehen lassen. Man unterscheidet, um in einfacher Weise die Lage der Kristallflächen zueinander festzulegen:

1. Das reguläre System mit drei gleich langen, sich in ihren Mittelpunkten rechtwinklig schneidenden Achsen. Die einfachsten hierhergehörigen Formen sind Würfel und Oktaeder.

2. Das quadratische oder tetragonale System mit drei sich rechtwinklig schneidenden Achsen, von denen zwei, die Nebenachsen, gleich lang sind, während die dritte, die Hauptachse, länger oder kürzer ist.

3. Das hexagonale System mit drei gleich langen, in einer Ebene liegenden Nebenachsen, die sich unter Winkeln von 60° schneiden, und einer auf ihnen rechtwinklig stehenden längeren oder kürzeren Hauptachse.

4. Das rhombische System mit drei, sich in ihren Mittelpunkten rechtwinklig schneidenden, ungleich langen Achsen.

5. Das monokline System mit drei ungleich langen Achsen, von denen zwei miteinander schiefe Winkel bilden, während die dritte auf ihnen senkrecht steht.

6. Das trikline System mit drei ungleich langen, sich unter schiefen Winkeln schneidenden Achsen.

Sauerstoff, O.

Atomgewicht 16.

Der Sauerstoff ist das verbreitetste aller Elemente. Nahezu die Hälfte der uns bekannten Erdrinde besteht aus Sauerstoff, das Wasser besteht zu $\frac{8}{9}$ seines Gewichts, die atmosphärische Luft zu mehr als $\frac{1}{5}$ aus diesem Element. Das reichliche Vorkommen in der Erdrinde erklärt sich daraus, daß die meisten Mineralien Verbindungen des Sauerstoffs darstellen. So enthält der Sand, der im wesentlichen aus Kieselerde besteht, 53% Sauerstoff, Ton, Kalk usw. sind sämtlich sauerstoffhaltige Verbindungen.

Der Sauerstoff ist ein Gas, das in der Luft im Gemisch mit Stickstoff enthalten ist. Um ihn in reinem Zustande darzustellen, bedient man sich der Eigenschaft mancher sauerstoffreicher Verbindungen, ihn unter dem Einfluß von Wärme abzugeben. So zerfällt das chlorsaure Kalium beim Erhitzen in Kaliumchlorid und Sauerstoff. Zum Studium der Eigenschaften des Sauerstoffs erhitzt man ein Gemisch aus vier Teilen chlorsaurem Kalium und einem Teil Braunstein (die Mischung geschieht ohne Mörser und Pistill, mit Hilfe eines Kartenblatts) in einer Retorte a, Abb. 10. Man erhält hierbei schon bei mäßigem Erhitzen eine regelmäßige, kräftige Sauerstoffentwicklung. Das durch das Rohr b entweichende Gas wird in einem mit Wasser gefüllten und mit der