

Die Zusammensetzung des Stickoxyduls lässt sich auch leicht durch das Eudiometer feststellen, indem man es mit Wasserstoff verpufft und sich durch Messung davon überzeugt, dass die Zersetzung nach der folgenden Gleichung stattfindet:



Untersalpetrige Säure, $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$.

Das Kalisalz der untersalpetrigen Säure (Divers, Zorn), Kaliumhyponitrit $\text{N}_2\text{O}_2\text{K}_2$, entsteht bei der Reduction von Kaliumnitrat oder Kaliumnitrit mittelst Natriumamalgam oder mit frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat. Aus den vorsichtig mit Essigsäure neutralisirten Lösungen bekommt man durch Zusatz von Silbernitrat NO_3Ag einen Niederschlag von Silberhyponitrit oder Nitrosylsilber $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2$, als rein gelbes, ganz unlösliches Pulver, welches sich in verdünnter Salpetersäure sowie in Ammoniak vollständig löst, und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet ohne Gewichtsverlust auf 100° erhitzt werden kann. Stärker erwärmt, zersetzt es sich bei 150° unter Verpuffung.

Neuerdings (1893) wurde von mehreren Seiten beobachtet, dass das bei Wechselwirkung von Hydroxylaminsalzen und Alkalinitriten in verdünnter und daher dissociirter wässriger Lösung als Durchgangskörper anzunehmende Hydroxylaminnitrit unter Wasserantritt etwas untersalpetrige Säure bildet, die leicht als gelbes Nitrosylsilber abgeschieden werden kann. (Berl. Ber. 26, 771; 1927; R. 675.) — Zerlegt man das Silbersalz mit verdünnter Salzsäure ($\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2 + 2 \text{HCl} = \text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2 + 2 \text{AgCl}$), so erhält man eine stark sauer reagirende, unbeständige Lösung von freier untersalpetriger Säure, welche Jodkaliumstärke bläut und Chamäleonlösung reducirt. Die freie untersalpetrige Säure kann aus der wässrigen Lösung mittelst Aether extrahirt und in krystallisirtem Zustande gewonnen werden. — Bereitet man sich aus $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2$ und 2 NaCl eine Lösung von Natriumhyponitrit und setzt ein Barytsalz zu, so scheidet sich als ein in Wasser fast absolut unlöslicher voluminöser, bald krystallinisch werdender Niederschlag, aus sehr verdünnten Lösungen in centimeterlangen Nadeln, das Baryumhyponitrit aus: $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ba}$, welches sich mit Wasser beim Stehen, rascher beim Erwärmen, in Stickoxydul und Barythydrat zerlegt ($\text{N}_2\text{O}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{BaO}_2\text{H}_2$). Andere Salze sind durch Zersetzen des Silberhyponitrits durch CaCl_2 , SrCl_2 etc. bei Gegenwart von Salpetersäure und nachheriges Ausfällen mit Ammoniak als glänzende Krystallpulver erhalten worden. — Bei Einwirkung von Silberhyponitrit und Jodäthyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ entsteht ein Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, dessen Dampfdichte bestimmt wurde; diese und die vermuthliche Existenz eines sauren Barytsalzes führt zur Formel $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2 (= \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{H})$ für die untersalpetrige Säure; das Stickoxydul darf jedenfalls als das Anhydrid der untersalpetrigen Säure aufgefasst werden, da letztere wie auch ihre Salze bei Einwirkung der wasserentziehenden Schwefelsäure Stickoxydul liefert.

Atomistische Theorie. Atom und Molecül.

Für die Erklärung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen und deren Umwandlung in einander wurde zu Beginn dieses Jahrhunderts die atomistische Theorie von fundamentalster Bedeutung. Schon Leucipp (500 v. Chr.) nahm in allen Körpern höchst feine, verschieden gestaltete und ihrem Wesen nach verschiedene kleinste Theilchen an, durch deren Verbindung die Bildung grösserer Massen erfolge. Epicur (345—274 v. Ch.) bildete diese Ansicht weiter aus, indem er die Untheilbarkeit und Unveränderlichkeit der kleinsten Theilchen aussprach und ihnen demgemäss die Bezeichnung „Atome“ (nicht zertheilbar, von α privativum und $\tau\epsilon\mu\epsilon\upsilon\upsilon$ schneiden, zertheilen) beilegte. Die atomistische Theorie zieht sich von jener Zeit an durch die Jahrhunderte hindurch, von vielen Forschern angenommen und nach mehreren Richtungen ausgenutzt. In der Chemie war es zuerst Boyle (1627—1691), welcher die Atome so auffasste, wie es noch jetzt geschieht: er legte ihnen Schwere bei und dachte sich die Entstehung einer chemischen Verbindung als die innige Aneinanderlagerung dieser kleinsten Theilchen. Von grösster und allgemein

anerkannter Bedeutung für die Chemie wurde die atomistische Hypothese indessen erst, als man sie mit den Gewichtsverhältnissen, nach denen die verschiedenen Körper sich verbinden, in Zusammenhang brachte.

Experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung mit zuverlässigen Resultaten wurden zuerst von dem sächsischen Chemiker, Carl Friedrich Wenzel, veröffentlicht, indem derselbe die Gewichtsverhältnisse untersuchte, in denen verschiedene Basen, z. B. Kalk, Natron und Kali, sich mit Säuren verbinden. Seine „Lehre von der Verwandtschaft der Körper, Dresden 1782“ enthält namentlich die genauen Bestimmungen des Gewichtsverhältnisses, in welchem eine Anzahl von Säuren sich mit verschiedenen Basen zu neutralen Salzen verbinden. Dabei setzte Wenzel die Gewichtsmengen der neutralisirten Säure womöglich constant = 240 (240 Gran sind $\frac{1}{2}$ Unze), wobei es sofort möglich ist, den Vergleich anzustellen für die Gewichtsverhältnisse, nach denen verschiedene Basen, z. B. Kalkerde, Natron und Kali, durch verschiedene Säuren, wie z. B. Salpetersäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure neutralisirt werden. Die von Wenzel (l. c.) in allen diesen Fällen gefundenen Zahlen sind nachstehend zusammengestellt.

Es werden neutralisirt je 240 Gewichtstheile:

	Salpetersäure	Essigsäure	Schwefelsäure	Salzsäure
Durch Gew.-Theile:		Verhältniss wie	Verhältniss wie	Verhältniss wie
Kalkerde	$122\frac{2}{3}$	125	$162\frac{1}{2}$	$231\frac{2}{3}$
Natron	$143\frac{9}{10}$	$157\frac{3}{7}$	$190\frac{2}{3}$	286
Kali	$222\frac{2}{3}$	$241\frac{4}{9}$	$290\frac{2}{7}$	$440\frac{4}{9}$

Ein Blick auf diese Versuchsdaten Wenzel's zeigt, dass das Gewichtsverhältniss für Kalkerde, Natron und Kali innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe bleibt, ob man z. B. diese Basen nun durch Salpetersäure oder Essigsäure neutralisirt; noch deutlicher sieht man dies ausserdem für alle Fälle, insbesondere für Salpetersäure und Schwefelsäure aus den, neben den Zahlen Wenzel's eingeklammerten Umrechnungen. Wenzel's experimenteller Antheil an der Begründung und Entdeckung des Aequivalentgesetzes ist hiernach ein wesentlicher und neuerdings ganz mit Unrecht in Abrede gestellt worden.

Diese Arbeiten wurden von Richter in Berlin von 1789 bis 1802 fortgesetzt. Derselbe hat zuerst die relativen Gewichtsmengen, in welchen sich die Säuren und die Basen mit einander verbinden, in Form von Reihen zusammengestellt; eine solche Reihe, in der die Mengen angegeben sind, mit welchen die verschiedenen alkalischen und erdigen Basen dieselbe Quantität einer Säure, z. B. 1000 Gewichtstheile Schwefelsäure, neutralisiren, nannte er Massenreihe oder Neutralitätsreihe. Umgekehrt gab er auch solche Reihen an für die Mengen verschiedener Säuren, durch welche ein und dasselbe Gewicht einer bestimmten Base neutralisirt wird.

Erst 1802 wurde es von Fischer ausdrücklich hervorgehoben, dass man alle diese Reihen zu einer einzigen Tabelle vereinigen könne, welche in zwei Columnen getheilt, alle Gewichtsverhältnisse angibt, nach denen sich Basen und Säuren zu neutralen Salzen verbinden; es war das die Tafel der Aequivalentgewichte für (wasserfreie) Basen und Säuren. Ersetzt man die Zahlen von Richter durch die viel genaueren, welche später Berzelius angab, so hat man folgende Tafel:

Basen:	Säuren:
Thonerde . . 214	Flusssäure . 134
Magnesia . . 558	Kohlensäure . 276
Ammoniak . 327	Salzsäure . . 343
Kalk . . . 356	Oxalsäure . . 453
Natron . . 391	Phosphorsäure 446
Strontian . 647	Schwefelsäure 501
Kali . . . 590	Salpetersäure 677
Baryt . . . 957	Essigsäure . . 643

Diese Tabelle gibt unmittelbar für jede einzelne Base die Gewichtsmengen der verschiedenen Säuren an, welche erforderlich sind, um die Base in ein neutrales Salz überzuführen; und ebenso lassen sich daraus direct die Mengen der verschiedenen Basen ablesen, welche zur Neutralisation einer jeden Säure gebraucht werden. Es werden z. B. 356 Gewichtstheile Kalk neutralisirt durch 343 Theile Salzsäure, oder durch 501 Theile Schwefelsäure, oder durch 677 Theile Salpetersäure u. s. f.

Die Fischer'sche Aequivalententafel setzt stillschweigend den Satz voraus, den die meisten Chemiker schon damals als selbstverständlich annahmen:

In jeder chemischen Verbindung sind die Gewichtsverhältnisse der in ihr enthaltenen Bestandtheile unabänderlich dieselben. Die vollständige Richtigkeit dieses Satzes wurde durch Arbeiten von Proust erwiesen, welche den Jahren 1801—1808 angehören, nachdem Berthollet mehr geistreich als zutreffend in seiner „Statique chimique“ (1804) die Behauptung aufgestellt hatte, dass die Gewichtsverhältnisse chemischer Verbindungen meistens veränderlich und durchweg von den wechselnden physikalischen Umständen abhängig seien. Demgegenüber stellt Proust ein für allemal den Unterschied zwischen den chemischen Verbindungen und den Lösungen oder Mischungen fest: er zeigte, dass die Zusammensetzung der ersteren stets eine völlig constante, also auch umgekehrt eine solche Constanz das Merkmal des chemischen Individuums ist, hingegen Lösungen, Legirungen und ähnliches aus einer wechselnden Mischung verschiedener solcher Individuen bestehen.

Während die Untersuchungen Wenzel's und Richter's (von dem auch die Bezeichnung „Stoichiometrie“ oder „Messkunst chemische Elemente“, von στοιχείον, Grundstoff, herrührt) sich mit den Salzen und ihren Bestandtheilen, den Säuren und Basen, beschäftigten — also nur mit Substanzen, welche ihrerseits bereits aus mehreren Elementen bestehen — arbeitete Proust in seinen denkwürdigen Untersuchungen über die Constanz der chemischen Verbindungen vorzugsweise mit einfachen Grundstoffen, indem er die Oxyde und Sulfide zahlreicher Metalle studirte. Dabei nahm er sehr bald wahr, dass die Verbindung zweier Elemente nicht nur in einem, sondern auch in mehreren, aber in jedem einzelnen Falle in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen stattfinden kann, indem z. B. das Kupfer sich mit Sauerstoff entweder zu Kupferoxyd oder zu Kupferoxydul, ebenso das Zinn sich mit Sauerstoff entweder zu Zinnoxid oder zu Zinnoxidul verbindet.

Zu Anfang des 19. Jahrhunderts analysirte der englische Forscher J. Dalton (1766—1844) das ülbildende Gas oder Aethylen (C_2H_4) und das Kohlenwasserstoffgas oder Methan (CH_4); hierbei fand er, dass auf dieselbe Gewichtsmenge Kohlenstoff in dem letzteren genau das Doppelte der Gewichtsmenge an Wasserstoff enthalten ist, wie in ersterem. Er traf seiner Erwartung gemäss dieselbe Regelmässigkeit bei den Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs wieder an, indem das Kohlenoxyd (CO) auf eine gleiche Kohlenstoffmenge nur halb soviel Sauerstoff enthält, wie das Kohlendioxyd (CO_2); und für den Stickstoff fand er sogar in dessen theilweise erst kurz vorher entdeckten Oxydationsstufen fünf Substanzen, deren Sauerstoffgehalt in dem einfachen Verhältniss der ganzen Zahlen von 1 bis 5 zunimmt, wenn man in allen fünf Verbindungen dieselbe Gewichtsmenge Stickstoff einem Vergleich zu Grunde legt. So entdeckte Dalton das **Gesetz der multiplen Proportionen**, welches besagt: Wenn sich zwei Elemente in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden und man die Gewichtsmengen des einen Elements in diesen sämtlichen Verbindungen als constant annimmt, so stehen die Gewichtsverhältnisse des zweiten Elements in denselben Verbindungen unter einander im Verhältniss einfacher ganzer Zahlen.

Dalton blieb indessen in seinem Werke, welches 1808 unter dem Titel: „New System of Chemical Philosophy“ erschien, bei der empirischen Formulirung dieses Gesetzes nicht stehen, vielmehr vermochte er dasselbe wie auch die Gesetzmässigkeiten von Wenzel und Richter durch die Einführung der **atomistischen Hypothese** zu erklären. Dazu nahm er an, dass alle Körper aus äusserst kleinen, für die gewöhnlichen Hilfsmittel nicht weiter zerlegbaren Theilchen, den Atomen, zusammengesetzt seien. Jedes chemische Element besteht nur aus einer einzigen Art von Atomen, welche sämmtlich unter einander vollkommen ähnlich, also vor allem auch gleich schwer sind und durch deren An- und Nebeneinanderlagerung grössere Massen des betreffenden Elements gebildet werden. Dadurch, dass sich die Atome zweier verschiedener Elemente im Raume fest aneinanderlagern, kommen die chemischen Verbindungen zu Stande; von vorne herein ist es hierbei sehr wohl denkbar, dass sich mit einem Atom eines Elements z. B. einem Kohlenstoffatom, entweder nur ein Sauerstoffatom, oder aber deren zwei, verbinden und so muss man sich das Kohlenoxyd CO , oder das Kohlendioxyd CO_2 , constituirt denken. Die oben erwähnten Kohlenwasserstoffe besitzen die Zusammensetzung: Aethylen CH_2 (oder richtiger verdoppelt C_2H_4) und Methan CH_4 . Für den Stickstoff und Sauerstoff gibt es thatsächlich sogar fünf derartige atomistische Combinationen: N_2O , (N_2O_2) , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 . So erklärt sich das Gesetz der multiplen Proportionen, so erklärt sich eine fast unabsehbare Reihenfolge chemischer Thatsachen in der denkbar einfachsten Weise. Die Beobachtungen Wenzel's und Richter's laufen auf die Thatsache hinaus, dass die Basen und Säuren auch aus solchen Atomgruppierungen bestehen, der Kalk ist CaO , das Kali K_2O , die (wasserfreie) Schwefelsäure SO_3 , die (wasserfreie) Salpetersäure N_2O_5 u. s. f.: im weiteren sind es diese Atomcomplexe, welche zu Salzen zusammentreten, wie z. B. $\text{CaO}.\text{SO}_3$ (Gyps), $\text{K}_2\text{O}.\text{SO}_3$ (Kaliumsulfat).

Da das Gewicht der Atome unabänderlich ist, müssen auch die Gewichte, mit denen die als Basen oder Säuren bezeichneten Atomcomplexe ihre Verbindungen bilden, unabänderlich sein.

Dalton war auch der erste, welcher das relative Gewicht der Atome zu bestimmen suchte, da das absolute in Folge ihrer ausserordentlichen Kleinheit sich nicht ermitteln lässt. Zu dem Zwecke machte er die nun freilich unzutreffende Annahme, dass die beständigsten Verbindungen zweier Elemente von jedem derselben je 1 Atom enthielten und bestimmte einfach das Verhältniss, nach welchem in solchen Fällen die beiden Elemente sich verbinden. Zugleich suchte er die chemische Schreibweise dadurch zu vereinfachen, dass er für die Atome der einzelnen Elemente abkürzende Symbole aufstellte, welche zugleich jedesmal auch den Begriff einer bestimmten Gewichtsmenge, eben des Atomgewichts, in sich einschlossen.

Für den Sauerstoff setzte er einen einfachen Kreis, $\bigcirc$, den Wasserstoff, $\odot$, den Stickstoff $\bigcirc$, den Kohlenstoff $\bullet$; dementsprechend war Kohlenoxyd $= \bigcirc\bullet$, Kohlendioxyd $\bigcirc\bullet\bigcirc$ u. s. f. Die numerischen Werthe, welche Dalton für die Atomgewichte angibt, lassen jedoch, auch wenn man sie auf die richtigen Multipla oder Submultipla um-

rechnet, in Folge der damaligen mangelhaften analytischen Methoden noch zu wünschen übrig. Der Bewunderung, welche man dem trotzdem richtig erfassenden theoretischen Scharfblick Dalton's schuldet, thut dieser Umstand indessen keinen wesentlichen Abbruch.

Diese letzteren Bemühungen Dalton's um die Bestimmung der relativen Atomgewichte (der Verbindungsgewichte der kleinsten, bei chemischen Processen in Betracht kommenden Theilchen der Elemente) wurden bald von vielen Seiten unterstützt, so dass man verhältnissmässig rasch zu einem annehmbaren Ergebniss gelangte. Es ist das vor allem den mit ebensoviel Ausdauer wie Umsicht durchgeführten Arbeiten des schwedischen Chemikers Berzelius (1779—1848) zu verdanken. Derselbe schlug ferner vor, als abkürzende Symbole der Elementaratome, wie solche im Vorstehenden (vgl. S. 7 u. 9) benützt sind, die Anfangsbuchstaben der lateinischen Benennungen der Elemente zu verwenden; hiernach ist das Zeichen für Sauerstoff = O von Oxygenium, für Wasserstoff = H von Hydrogenium, für Stickstoff = N von Nitrogenium, für Kohlenstoff = C von Carboneum, wobei man in den zahlreichen Fällen, in denen mehrere Elemente den gleichen Anfangsbuchstaben besitzen, diesen einen Buchstaben, für sich allein, für das wichtigste Element nahm und bei den übrigen noch einen zweiten Buchstaben beifügte. So ist Schwefel (Sulphur) = S, Silicium = Si, Selen = Se, Strontium = Sr, u. s. f. Die relativen Werthe der mit diesen Symbolen verbundenen Atomgewichte bestimmte Berzelius fast durchweg mit grosser Schärfe.

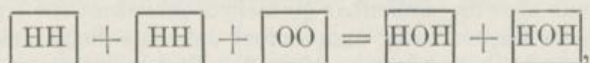
Längere Zeit liefen freilich bei der Atomgewichtsbestimmung noch einige Inconsequenzen mit unter, welche zur Folge hatten, dass mehreren Elementen fälschlich ein halbirtes Atomgewicht (mit dem Wasserstoff = 1 [conventionelle Einheit] z. B. dem Kohlenstoff = 6 statt 12; dem Sauerstoff = 8 statt 16) beigelegt wurde. Erst in der neueren Zeit hat man für alle Atomgewichte die auf einheitlichen Principien beruhenden Zahlenwerthe angenommen und zugleich die letzten direct absehbaren Folgerungen aus der atomistischen Hypothese in umfassender Weise gezogen, durch Aufstellung des auf den Atomgewichten beruhenden natürlichen oder periodischen Systems der Elemente, welches zur Zeit in systematischer Beziehung mehr wie irgend eine andere Verallgemeinerung die gesammte chemische Wissenschaft und das chemische Lehrgebäude überragt (s. weiter unten).

Bevor eine einwurfsfreie Feststellung der Atomgewichte möglich war, musste man vor allem den Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Arten kleinster Theilchen, zwischen Atom und Molecül für einfache wie für zusammengesetzte Substanzen in sicherer Weise verstehen. In der That erkannte man aus den unten etwas näher zu besprechenden einfachen Volumbeziehungen bei der chemischen Verbindung gasförmiger Körper bald, dass die für sich, also im Gaszustande, isolirt existirenden kleinsten Theilchen der Elemente im Allgemeinen nicht identisch sind mit deren Atomen: vielmehr bestehen z. B. die kleinsten Sauerstofftheilchen, die wir kennen, bereits aus je 2 Atomen, was man OO oder einfacher O₂ schreibt; die Wasserstofftheilchen sind H₂, die Stickstofftheilchen N₂. Solche aus mehreren gleichartigen Atomen

zusammengesetzte Theilchen bezeichnet man als Molecüle der einfachen Körper; auf ganz gleicher Stufe mit denselben stehen in mehrfacher Hinsicht die aus verschiedenartigen Atomen gebildeten Atomgruppen, wie Wasser H_2O , Kohlendioxyd CO_2 , Ammoniak NH_3 , welche man im Allgemeinen als Molecüle zusammengesetzter Substanzen den vorigen zur Seite stellt.

Beide Kategorien von Molecülen, sowohl die aus gleichartigen, wie die aus ungleichartigen Atomen bestehenden, können sich bei chemischen Processen in ihre Atome spalten.

So muss man z. B. die Bildung des Wassers schreiben:



es treten dabei also nicht nur die Atome des Wasserstoffs und Sauerstoffs auf Grund ihres Anziehungsvermögens zu Wassermolecülen zusammen, vielmehr ist, wie man ohne weiteres sieht, für das Zustandekommen des Processes auch mindestens eine Spaltung nöthig, nämlich die des Sauerstoffmolecüls in Sauerstoffatome. Hiernach versteht man, warum die Verbrennung nicht von selbst eintritt, wenn man die beiden Gase bei gewöhnlicher Temperatur vermischt: für die erforderliche Lockerung der Atome bedarf es vielmehr der Entzündung des Knallgases durch eine Flamme oder durch den elektrischen Funken. Hat man jedoch den Process nur an einer noch so kleinen Stelle eines selbst sehr grossen Knallgasvolums auf die angedeutete Weise eingeleitet, dann entwickelt sich von dort aus soviel Wärme, dass dieselbe für eine Fortpflanzung der Reaction mehr als genügend ist. Dieselbe erfolgt daher, obwohl sie nicht von selbst eintritt, doch, sobald sie einmal begonnen hat, mit bekannter Heftigkeit, indem sie sich mit der Geschwindigkeit von 34 Metern in der Secunde fortpflanzt.

Fest begründet wurde die Unterscheidung zwischen Atom und Molecül durch eine Entdeckung Gay-Lussac's (1778—1850), die an Tragweite derjenigen Dalton's nicht nachstand. In einer gemeinsamen Arbeit bewiesen Gay-Lussac und Humboldt 1805, zur Erledigung der immer wieder auftauchenden Frage nach der genauen Volumzusammensetzung des Wassers, dass dasselbe ganz genau durch die Vereinigung von 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff gebildet wird. Bei dieser Veranlassung wandte sich Gay-Lussac dem Studium der Volumverhältnisse zu, mit denen sich noch andere Gase verbinden; und bald (1808) konnte er sein **Volumgesetz** mittheilen, wonach gasförmige Körper sich durchweg nach sehr einfachen Volumverhältnissen vereinigen und auch das Volum des Productes, im Gaszustande gemessen, sich stets in einfachster Beziehung zu den Volummen der Ausgangsmaterialien befindet.

Da der atomistischen Theorie zufolge die chemische Verbindung aller Körper, also auch die der Gase nichts anderes ist, wie ein Zusammen treten von Atomen, so muss man aus dem Gesetze von Gay-Lussac folgern, dass die Volumgewichte sich in einem sehr einfachen Verhältniss zu den Atomgewichten befinden.

Es war Avogadro, der 1811 den Zusammenhang zwischen diesen Thatsachen in der richtigen Weise erklärte, indem er in Uebereinstimmung mit physikalischen Erscheinungen (dem gleichmässigen Verhalten der Gase bei Temperatur- und Druckänderungen) annahm, dass alle Gase in gleichen Volumen (bei derselben Temperatur und demselben Druck) auch eine gleiche Anzahl von Moleculen enthalten. Wenn man die Gasmoleculen = Atome setzen könnte, wären die Volumgewichte der einzelnen Gase den Atomgewichten der betreffenden Substanzen durchweg proportional, und die Atomgewichtsbestimmung würde dann einfach mit derjenigen der Gas- oder Dampfdichten zusammenfallen.

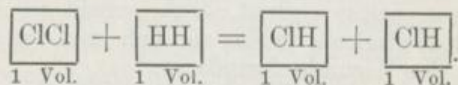
Macht man aber diese offenbar einfachste Annahme für einen Augenblick versuchshalber, so trifft man sofort auf eine Schwierigkeit. Die Beobachtung ergibt beispielsweise für die Verbindung von Chlor mit Wasserstoff die nachstehenden Volumverhältnisse:

1 Vol. Chlor + 1 Vol. Wasserstoff = 2 Vol. Chlorwasserstoff

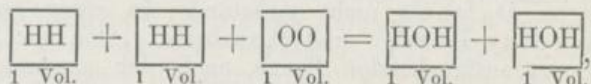
Setzt man nun 1 Vol. = 1 Atom, so bekommt man:

1 Atom Chlor + 1 Atom Wasserstoff = 2 Atome Chlorwasserstoff
oder Cl + H = 2 (ClH).

Diese Gleichung ist jedoch nicht möglich, da sie rechts doppelt soviel Substanz angibt, wie auf der linken Seite; um sie aufrecht zu erhalten, müsste man daher den Avogadro'schen Satz fallen lassen, wodurch man aber in weitere Schwierigkeiten käme. Alles erklärt sich nun auf die einfachste Art dadurch, dass man in der oben bereits angegebenen Weise annimmt, die kleinsten Theilehen des Chlors und des Wasserstoffs bestünden aus je 2 Atomen. Die Gleichung der Chlorwasserstoffbildung wird dann:



In ganz entsprechender Weise muss man die Synthese des Wassers schreiben:



in welchem Falle, wie in manchen anderen, freilich eine „Contraction“ erfolgt, indem sich 3 Volume zu nur 2 Volumen verbinden.

Bei fortgesetzter Untersuchung dieser Fragen hat man gesehen, dass die gasförmigen Moleculen zahlreicher Elemente aus je zwei Atomen bestehen, z. B. O₂, H₂, N₂, Cl₂, Br₂, J₂. Hier wären also die Gasdichten auch den Atomgewichten direct proportional. Dieses ist jedoch keineswegs immer der Fall; das Ozon, die allotrope Modification des Sauerstoffs, besitzt Moleculen O₃; der Phosphor ist P₄, das Arsen ist As₄ u. s. w. Andererseits sind die dampfförmigen Moleculen des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers aus isolirten Atomen gebildet: Zn, Cd, Hg.

Zu Gunsten der Existenz einzelner Atome im Augenblick der chemischen Wechselwirkung sprechen auch die Erscheinungen des „status nascens“ (Entstehungszustand). Viele Elemente, die sich in Berührung mit anderen Körpern sehr indifferent erweisen zeigen eine grosse Reactionsfähigkeit, sobald man sie im Momente ihrer Isolirung auf jene anderen Substanzen einwirken lässt. Gewöhnliches Wasserstoffgas übt bei Zimmer-

temperatur keinerlei Einwirkung auf zahlreiche reducirbare Verbindungen aus; bringt man diese reducirbaren Körper aber in eine Mischung, in welcher sich Wasserstoffgas entwickelt, z. B. von Zink oder Eisen mit einer verdünnten Säure, oder von Natriumamalgam mit Wasser oder Weingeist, so erfolgt die Einwirkung des Wasserstoffs auf die zugefügte Substanz mit bedeutender Energie. Zur Erklärung dieses activen Verhaltens des Wasserstoffs nimmt man an, dass bei seiner Darstellung zunächst die unverbundenen Atome in Freiheit treten. Diese vereinigen sich in Abwesenheit reducirbarer Substanzen mit einander zu Wasserstoffmoleculen: $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$, welche in Gasform entweichen; können die Atome dagegen eine Reduction, unter Bildung von Wasser H_2O , oder Chlorwasserstoff HCl , vollziehen, so thun sie dieses und der Wasserstoff wird als solcher gar nicht sichtbar; der fertig entwickelte Wasserstoff reagirt dagegen ungleich weniger leicht, weil seine Moleculen bei der Einwirkung wieder in Atome gespalten werden müssen.

Daraus ergibt sich also, dass die Gas- und Dampfdichten dem Atomgewicht nicht durchweg proportional, sondern wechselnde Multipla desselben sind. Wohl aber sind, da gleiche Volume aller Gase nach Avogadro gleich viel Moleculen enthalten, diese Gas- und Dampfdichten direct proportional dem Moleculargewicht der verschiedenen gasförmigen Substanzen. In Folge dessen ist die Bestimmung der Gas- oder Dampfdichten eines der wichtigsten Hilfsmittel für die (relative) Moleculargewichtsbestimmung der verschiedenartigen Substanzen. Kennt man das Moleculargewicht einer elementaren Substanz und auch die Zahl der im Molecul enthaltenen Elementaratome, so erhält man durch die einfache Division dieser Zahl in das Moleculargewicht das Atomgewicht des betreffenden Elements: weshalb die Gas- und Dampfdichtebestimmungen, unter steter Zugrundelegung des Avogadro'schen Satzes, auch für die Atomgewichtsbestimmung — neben dem Gesetz von Dulong und Petit (die Wärmecapacität der Elemente betreffend, 1819), sowie dem von Mitscherlich ebenfalls 1819 entdeckten Isomorphismus — das hauptsächlichste Hilfsmittel geworden sind.

Es dauerte jedoch mehrere Jahrzehnte, bis die vorerwähnten Methoden in einwurfsfreier Weise für die Atomgewichtsbestimmung benutzt wurden, die Atomgewichte derart in einheitlicher Weise festgestellt werden und dem periodischen System der Elemente als sichere Grundlage dienen konnten.

Dampfdichte- und Moleculargewichtsbestimmung.

Als Gas- und Dampfdichtebestimmungen bezeichnet man die Ermittlung des specifischen Gewichts von Gasen und Dämpfen bei gewöhnlicher oder auch bei höheren Temperaturen, wobei man das gefundene Resultat entweder auf Luft, oder auf den 14·388mal leichteren Wasserstoff, als Einheit, zu beziehen pflegt. Die sehr genaue Feststellung solcher Werthe gehört zu den schwierigeren Aufgaben der Physik, weil das Gewicht der gasförmigen Substanzen stets sehr klein ist und einen verhältnissmässig grossen Raum einnimmt.

Um die Dichte der Gase zu bestimmen, füllt man einen Ballon zunächst mit Wasser (oder mit Quecksilber), und stellt seinen Voluminhalt durch Wägungen fest; hierauf wird der Ballon mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt und sein Gewicht wiederum ermittelt, wobei man

jedoch auf den relativ sehr grossen Gewichtsverlust des gefüllten Ballons, durch die von ihm verdrängte Luft, ganz besondere Rücksicht zu nehmen hat.

Zur Messung der Dichtigkeit von Dämpfen, die nur bei höheren Temperaturen im gasförmigen Zustande verbleiben, ist es zweckmässig, die Dämpfe beträchtlich über den gewöhnlichen Siedepunkt der betreffenden Substanz zu erhitzen, oder unter verminderten Druck zu bringen, damit dieselben den Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzen folgen und das Resultat sich mit Hilfe der üblichen Correctionsrechnungen auf 0° und 760 mm reduciren lässt. Die in verschiedenen Modificationen benutzten Methoden beruhen auf zwei Principien: 1. Man bestimmt das Gewicht des Dampfes, von welchem ein bekanntes Volum unter gegebenen Bedingungen angefüllt wird. 2. Man misst das Volum, welches eine vorher abgewogene, also ihrem Gewicht nach bekannte Substanzmenge nach der Verdampfung einnimmt.

1. Methode von Dumas, wobei das Gewicht eines bestimmten Dampfvolums ermittelt wird. In einem mit feiner, geöffneter Spitze versehenen Ballon erhitzt man die Substanzen in einem genügend heissen Bad zum lebhaften Sieden, wodurch von den sich entwickelnden Dämpfen die im Ballon befindliche Luft verdrängt wird (resp. bei leicht oxydirbaren Körpern der vorher eingeführte Wasserstoff oder Stickstoff). Bald ist der Ballon nur noch mit dem Dampf der Substanz — entsprechend der Temperatur des Bades und dem gerade herrschenden Barometerstand — gefüllt. Man erkennt dieses daran, dass der aus der geöffneten Spitze des Ballons austretende starke Dampfstrom plötzlich aufhört. Die Spitze wird nunmehr geschlossen und durch Wägung des Ballons, dessen Eigengewicht man schon vor dem Versuch bestimmt hatte, das Gewicht derjenigen Substanzmenge gefunden, welche als Dampf den Ballon erfüllt. Da man durch Wägung des Ballons mit Wasser oder mit Quecksilber auch dessen Voluminhalt kennt, sind nunmehr alle zur genauen Berechnung der Dampfdichte nothwendigen Daten vorhanden.

2. Methode von Gay-Lussac und A. W. Hofmann, wobei das Volum des Dampfes gemessen wird, den eine vorher abgewogene Substanzmenge entwickelt. Flüssigkeiten bringt man in einem kleinen Stöpselgläschen, feste Substanzen in einem kleinen Glaseimerchen nach ihrer Wägung in das Vacuum eines Quecksilberbarometers. Dieses letztere ist von einem weiten Glascylinder umhüllt, durch welchen man den Dampf einer genügend hoch siedenden Flüssigkeit (Wasser 100°, Anilin 184° etc.) hindurchströmen lässt (Vgl. Figur Seite 29). In Folge hiervon geht die in der Barometerleere befindliche Substanz in den Gaszustand über, und das Volum, welches sie nunmehr bei der Siedetemperatur der benutzten Heizflüssigkeit einnimmt, lässt sich durch directe Ablesung ermitteln. Ein Vortheil für weniger beständige Körper beruht darauf, dass man unter vermindertem Druck arbeitet; man hat zu dessen genauer Bestimmung bei der Berechnung die in der Barometer-röhre über das Niveau der Quecksilberwanne hinausragende Quecksilbersäule vom jedesmaligen Barometerstand abzuziehen. Ein weiterer Vortheil ist, dass man nur sehr kleine Substanzmengen zu verwenden

braucht. — An diese Methode schliessen sich die sogenannten Verdrängungsverfahren an, bei denen man mit Hilfe verschiedener von V. Meyer angegebener Apparate das Volum des Quecksilbers oder einer leicht schmelzbaren Legirung (Wood's Metall), oder auch das Luft-, Wasserstoff- oder Stickstoffvolum bestimmt, welches der von einer wie oben abgewogenen Substanzmenge gebildete Dampf aus dem Verdampfungsgefäss verdrängt. Daraus ergibt sich unmittelbar dasjenige Volum, welches die Substanz im Dampfzustande einnimmt. Für die Feststellung des Moleculargewichts liefert dieses letztere, in seiner Ausführung einfache und elegante Verfahren in den verschiedensten Fällen fast stets so befriedigende Zahlen, dass man es sehr oft, besonders auch für organische Substanzen, den anderen schärferen aber mühsameren Bestimmungsarten vorzieht.

Die Gas- oder Dampfdichten sind gleich dem $\frac{\text{Gewicht der Substanz}}{\text{Volum ihres Dampfes}}$ und werden gewöhnlich auf Luft = 1 berechnet. Da die Luft 14·388mal schwerer als Wasserstoff ist, der letztere aber aus Moleculen $\text{H}_2 = 2\cdot016$ besteht, so findet man das Moleculargewicht einer jeden chemischen Verbindung im Gaszustande bezogen auf die neuerdings bevorzugte Grundlage der Atomgewichte, also auf Sauerstoffgas $\text{O}_2 = 32\cdot000$, oder wenn man will, bezogen auf Normalgas von der Dichte 1·000, wenn man ihre auf Luft bezogene Dichte mit 29 (nämlich $14\cdot388 \times 2\cdot016$) multiplicirt. Man bekommt derart beispielsweise die nachstehenden Moleculargewichte:

Verbindung	Gef. Dichte (d), Luft = 1	Gef. Mol. Gew., $d \times 29$	Mol.-Gew. berechnet aus den Atomgewichten O = 16
Wasserdampf H_2O	0·623	18·06	18·02
Ammoniak NH_3	0·590	17·11	17·06
Stickoxyd NO	1·039	30·13	30·04
Stickoxydul N_2O	1·520	44·08	44·08

Neuere wichtige Methoden der Moleculargewichtsbestimmung beruhen auf der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunkterhöhung von Lösungen (s. weiter unten).

Atomgewichtsbestimmung.

Zur Bestimmung des Atomgewichts mit Hilfe der Gas- und Dampfdichten sucht man die quantitative Zusammensetzung und das Moleculargewicht möglichst vieler Verbindungen desjenigen Elements zu kennen, um welches es sich gerade handelt. Man verfährt hierbei nach folgenden Grundsätzen: um z. B. das Atomgewicht des Sauerstoffs, in Bezug auf $\text{H} = 1$, festzustellen, geht man von der quantitativen Zusammensetzung des Wassers aus.

Das Wasser enthält: 11·19 Procent H , 88·81 Procent O .

Also auf: 1 Gewichtstheil H , 7·94 Gewichtstheile O .

Wäre nun, was man aus der Gewichtsanalyse nicht erschen kann, die Formel des Wassers HO , d. h. enthielte dasselbe auf 1 Wasserstoffatom auch 1 Sauerstoffatom, dann hätte man in runder Zahl das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8. Ist das Wasser jedoch H_2O , und befindet sich in seinem Molecül auf 2 Wasserstoffatome nur 1 Sauerstoffatom, dann hat dieses letztere das Atomgewicht = 16. Umgekehrt könnte man von vorneherein auf 1 Wasserstoffatom aber auch 2 Sauerstoffatome annehmen, so dass $\text{O} = 4$ würde. Die quantitative Analyse des Wassers genügt mithin nicht, um das Atomgewicht des Sauerstoffs festzustellen. — Man nimmt daher die Dampfdichtebestimmung des Wassers zu Hilfe; durch deren Ausführung erfährt man, dass der Wasserdampf 9mal soviel wiegt, wie ein gleich grosses Wasserstoffvolum. Setzt man das Moleculargewicht des Wasserstoffs, $\text{H}_2 = 2$, so ergibt sich also dasjenige des Wassers zu 18. Aus der procentischen Zusammensetzung weiss man dann sofort, dass ein Wassermolecül jedenfalls 2 Wasserstoffatome enthält, und eine Sauerstoffmenge, die 16mal mehr wiegt als 1 Atom H. — Wenn man nun die quantitative Zusammensetzung und das Moleculargewicht aller übrigen Sauerstoffverbindungen in gleicher Weise berücksichtigt, so findet man, dass keine dieser Substanzen weniger als 16 Gewichtstheile Sauerstoff ($\text{H} = 1$) enthält, und daraus ergibt sich mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 oder nach obigen Zahlen genauer = 15.88. Diese Zahl ersetzt für absehbare Zeit die bisher in den Lehrbüchern und Compendien benutzte Zahl 15.96 ($\text{H} = 1.000$), welche aus nicht ganz fehlerfreien Untersuchungen von Dumas abgeleitet worden war. Allein diese Zahl 15.88 leitet sich aus, in Bezug auf grösstmögliche Genauigkeit äusserst schwierigen Untersuchungen ab (S. 31) und eine Aenderung derselben in der zweiten Decimale, die zudem schon jetzt bald um etwa eine Einheit grösser, bald um eine solche kleiner aufgefasst wird, ist nicht ausgeschlossen. Da nun die Mehrzahl der grösseren Atomgewichte durch jede solche Aenderung starken Schwankungen im Zahlenwerthe unterworfen werden würden, empfiehlt es sich, einem von mehreren Seiten gemachten Vorschlage gemäss, bis auf Weiteres den Sauerstoff = 16.00 zu setzen, und auf diese Zahl als Basis, wie man das auch früher schon that, die übrigen Atomgewichte, die zudem grossentheils gerade mit Hilfe von Sauerstoffverbindungen ermittelt wurden, zu beziehen. Der Wasserstoff erhält dann das Atomgewicht 1.008, und kleine Aenderungen desselben lassen die ganze übrige Reihe der Atomgewichte unberührt.

Es ist namentlich für diejenigen Elemente, bei denen flüchtige Verbindungen nur in geringer Zahl, oder gar nicht für Dampfdichtebestimmungen zu Gebote stehen, von wesentlicher Bedeutung geworden, dass Dulong und Petit 1818 eine für die Atomgewichtsbestimmung werthvolle Gesetzmässigkeit entdeckten. Dieselben fanden, dass „die specifische Wärme der chemischen Elemente im festen Zustande umgekehrt proportional deren Atomgewicht ist“ oder auch: „direct proportional der in der Gewichtseinheit enthaltenen Anzahl von Atomen.“ Die genannten Forscher wiesen die Allgemeingiltigkeit dieses Satzes für 13 feste Grundstoffe nach; der

Umstand jedoch, dass das Gesetz für viele nichtmetallische Elemente, wie Kohlenstoff, Silicium, Bor, nur innerhalb eines gewissen, hoch liegenden Temperaturintervalls scharf hervortritt, sowie einiges andere, liessen der Entdeckung erst mehrere Jahrzehnte später die allgemeine Anerkennung zu Theil werden. Man hat z. B.:

Element	Spec. Wärme c (Wasser = 1)	Atomgewicht A	Product $A \times C$
Lithium	0.941	7.03	6.6
Natrium	0.293	23.05	6.7
Kalium	0.166	39.10	6.5
Brom (fest) . .	0.0843	79.96	6.7
Jod	0.0541	126.86	6.8
Blei	0.0315	206.9	6.5

Manche anderen Elemente zeigen etwas grössere Abweichungen, doch darf man als mittleren Werth der Constante A. c die Zahl 6.4 annehmen. Man kann demnach unter der Voraussetzung, dass die Atome aller chemischen Elemente genau dieselbe Capacität für die Wärme haben, ein unbekanntes Atomgewicht leicht dadurch finden, dass man die specifische Wärme c des betreffenden Elements experimentell bestimmt, und mit dem gefundenen Resultat in die Constante 6.4 hineindividirt. Bei den angedeuteten Abweichungen und anderen Fehlerquellen wird das Atomgewicht so in der Praxis freilich oft nur annähernd genau gefunden; man hat dann aber nur zwischen den von einander weit abliegenden scharfen Zahlen, wie sie vermittelt der quantitativen Analyse für das Verbindungsgewicht oder Multiplen desselben beim gerade vorliegenden Elemente gefunden werden, eine Auswahl zu treffen, um mit grosser Sicherheit das völlig genaue Atomgewicht zu erhalten.

Auch mit Hilfe des von Mitscherlich 1819 entdeckten Isomorphismus kann man aus den vermittelt der Analyse als möglich erkannten Multiplen die richtige Atomgewichtszahl in manchen Fällen entnehmen. Im Hinblick z. B. auf die Thatsache, dass entsprechend zusammengesetzte Arseniate und Phosphate isomorph sind, d. h. gleiche Krystallform besitzen, nimmt man an, dass die ersteren ebensoviel Arsenatome enthalten, als in letzteren Phosphoratome enthalten sind; Phosphor und Arsen sind aber in den betreffenden Salzen, wenn man dieselben vergleicht, im Verhältniss 1 : 2.42 enthalten, und dieses ist also auch das Verhältniss, in welchem die Atomgewichte der beiden Elemente stehen. Weiss man anderweitig schon, dass das Atomgewicht des Phosphors = 31 ist, so wird dasjenige des Arsens = 75.

Das allgemeinste Ergebniss der Atomgewichtsbestimmungen, zugleich aber auch das sicherste Kriterium für dieselben, ist in neuerer Zeit das periodische System der chemischen Elemente geworden (s. u.).