

15. GAY-LUSSAC und AVOGADRO – Gase, deren Moleküle und die Volumengesetze

Im 18. Jahrhundert hatte man endlich erkannt, dass es neben der Luft weitere Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff und Wasserdampf als eigenständige Substanzen mit ganz spezifischen Eigenschaften gibt. LAVOISIER hatte die Bedeutung des Sauerstoffs für Verbrennungen erkannt und die Phlogistontheorie ad absurdum geführt (vgl. Kap. 13).

Es blieben zu den Gasen aber noch viele Fragen offen. Nach Vorarbeiten von CAVENDISH (vgl. Kap. 12) konnte GAY-LUSSAC experimentell nachweisen, dass die Gase Wasserstoff und Sauerstoff im Volumenverhältnis 2 : 1 vollständig zu Wasser bzw. Wasserdampf reagieren – durch weitere Beobachtungen postulierte er daraufhin die Ganzzahligkeit der Volumenverhältnisse bei Reaktionen der Gase. DALTON hatte aus dieser Gesetzmäßigkeit den bekannten Schluss gezogen, dass die beteiligten Teilchen ebenfalls in einem bestimmten Zahlenverhältnis reagieren müssen und darauf seine Atomtheorie aufgebaut (vgl. Kap. 14). Allerdings setzte DALTON „Teilchen mit Atomen gleich und argumentierte gegen Gay-Lussacs Volumengesetz, weil er darin eine Gefährdung seiner Atomtheorie sah. Erst Avogadro unterschied 1811 zwischen Atomen und Molekülen und konnte Widersprüche zwischen Dalton und Gay-Lussac aufklären, indem er nachwies, dass Dalton Atome und Moleküle unzulässig verwechselt hatte. 1811 formulierte Avogadro eine kühne theoretische Deutung für Gay-Lussacs Volumengesetz: Gleiche Volumina aller Gase enthalten unter gleichen äußeren Bedingungen die gleiche Anzahl Moleküle“ [1].



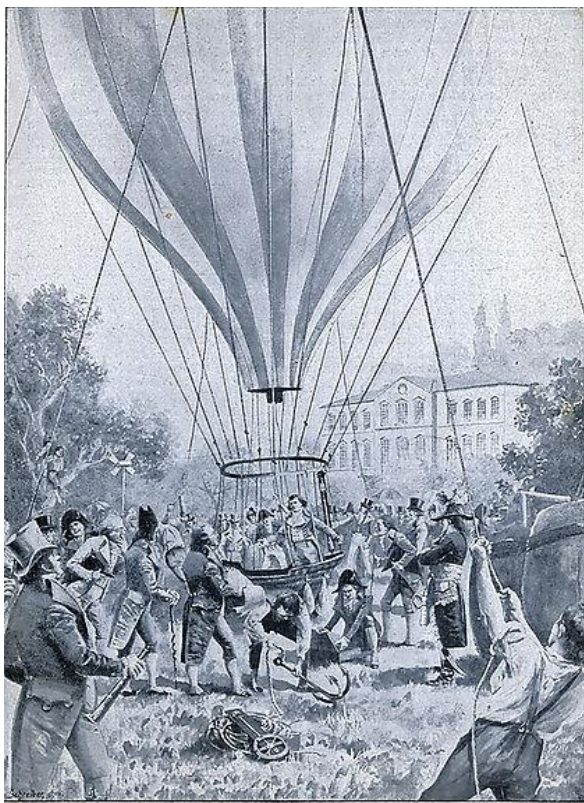
Abb. 15.1:

Portrait von GAY-LUSSAC [3]

15.1 Gasgesetze von GAY-LUSSAC

JOSEPH LOUIS GAY-LUSSAC (Abb. 15.1) gehört zu den „fesselndsten Erscheinungen der glänzenden Plejade der französischen Chemiker zu Beginn des 19. Jahrhunderts“ [2]. Er wurde 1778 geboren und ging im Jahr 1794 – also während der großen Revolution – „zum Studium nach Paris. Aufgrund der Hungersnot wurden viele Schüler wieder nach Hause zu ihren Eltern geschickt – Gay-Lussac durfte wegen seiner mathematischen Fähigkeiten bleiben“ [3].

Durch den bekannten Wissenschaftler BERTHOLLET erfuhr GAY-LUSSAC große Unterstützung und wurde sein Assistent im Laboratorium in Arcueil in der Nähe von Paris. Auch einer privaten wissenschaftlichen Gesellschaft von BERTHOLLET gehörte er an und knüpfte zu vielen Kollegen – darunter auch ALEXANDER VON HUMBOLDT – gute Kontakte. Mit ihm zusammen unternahm er in den Jahren 1805/06 eine lange Forschungsreise durch Europa und wohnte am Schluss bei HUMBOLDT in Berlin. 1806 wurde er zum Mitglied der Académie des Sciences ernannt, trat 1809 eine Professur für Praktische Chemie an der École Polytechnique in Paris an und arbeitete gleichzeitig als Professor für Physik und Chemie an der Sorbonne. Er wurde später gar vom König geadelt und Mitglied des Parlaments im Oberhaus. Durch einige Explosionen beim Experimentieren mit Kalium und mit Kohlenwasserstoffen wurde er schwer verletzt, erholte sich davon nicht vollständig und starb 1850.



Gay-Lussacs Aufstieg zu Paris am 9. September 1804

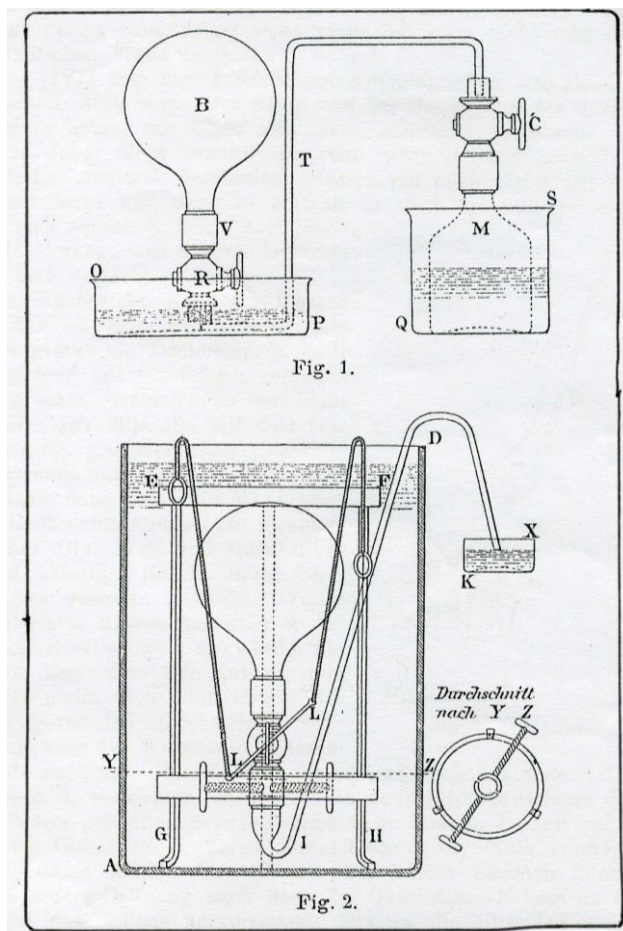
Abb. 15.2: Ballonstart von GAY-LUSSAC [3]

Luftzusammensetzung. Es stand immer noch die Auffassung im Raum, dass Gase höherer Dichte sich näher der Erdoberfläche konzentrieren und deshalb die Luftzusammensetzung je nach Höhe über der Erde sich verändern sollte. Da das Aufsteigen mit Wasserstoff-gefüllten Ballons beherrscht wurde, unternahm GAY-LUSSAC im Jahr 1804 eine Ballonfahrt bis in 4000 m Höhe, ein zweites Mal bis zu 7000 m Höhe. Er brachte entsprechende Luftproben mit (vgl. Abb. 15.2). „Die Analyse der Proben gemeinsam mit Alexander von Humboldt ergab, dass der Sauerstoffgehalt sich mit der Höhe nicht ändert, Daltons Überlegung, dass atomar schwerere Gase absinken, leichtere Gase aufsteigen, konnten sie damit widerlegen“ [3].

Temperatur-Volumen-Gesetz. „Im Jahre 1802 hatte Gay-Lussac mit Unterstützung von Berthollet und Laplace seine Untersuchung der Ausdehnung von Gasen begonnen. Dabei stellte er fest, dass sich alle Gase zwischen 0 °C und 100 °C bei Erhitzung um 1 ° um $1/267$ ausdehnen (der heutige Wert lautet aufgrund des Nullpunkts der Absoluten Temperatur $1/273$). Dies wird

heute zumeist als Gay-Lussacsches Gesetz bezeichnet“ [1]. Dieses Gesetz ist bereits im Zusammenhang mit dem Boyle-Mariotteschen Gesetz erläutert worden (vgl. V11.3 in Kap. 11).

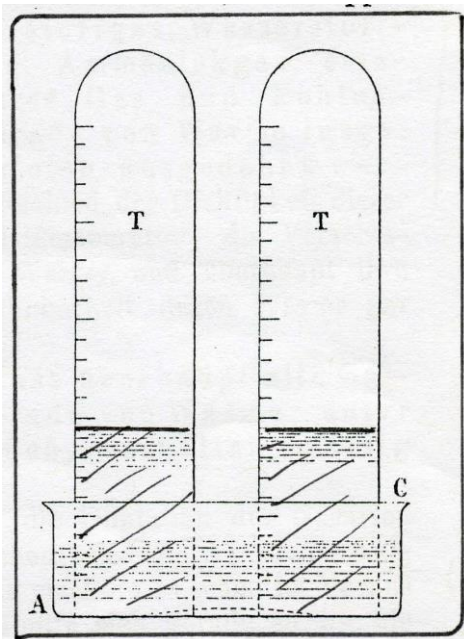
Interessant ist die Gewissenhaftigkeit, mit der GAY-LUSSAC experimentiert hat. Er wusste sehr gut um die Probleme ungenauer Messwerte durch Feuchtigkeit in den damaligen Apparaturen bzw. durch die Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit: „Befinden sich auch nur einige Tropfen Wasser in einem Ballon voll Luft, dessen Temperatur bis zum Siedepunkte des Wassers erhöht wird, so nehmen sie in dieser Temperatur, als Dampf, einen ungefähr 1800 mal größeren Raum als zuvor ein, und treiben dadurch einen großen Theil der Luft aus dem Ballon“ [4]. Dementsprechend arbeitete er mit sorgfältig getrockneten Apparaturen und mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit. Seine Apparaturen sehen entsprechend komplex aus. Zum Befüllen des evakuierten Glasballons B (vgl. Abb. 15.3, oben) drückte er eine Luftprobe aus dem Ballon M über die pneumatische Quecksilberwanne in den Kolben B. Dieser wurde jetzt in einem Wasser-gefüllten Eisengestell fixiert und mit dem doppelt gebogenen Glasrohr I-D (vgl. Abb. 15.3, unten) verschlossen, das unter einer Quecksilberoberfläche geöffnet war.



„Darauf erwärme ich das Wasserbad um den Ballon und öffne beim Steigen des Thermometers etwa von 10 zu 10 Graden den Hahn und drehe ihn sogleich wieder zu. Das im Ballon durch die Wärme ausgedehnte Gas entweicht dabei schnell“ [4]. Nach 20-minütigem Kochen des Wassers entfernte GAY-LUSSAC das Glasrohr, schloss den Hahn und ließ das Gas auf Eiswasser-Temperatur abkühlen. Wird der von jeder Feuchtigkeit befreite Kolben B gewogen und unter einer Wasseroberfläche geöffnet, dann steigt entsprechend des heraus gedrückten Gases ein bestimmtes Volumen Wasser in den Kolben. Der wiederum getrocknete Kolben wird nochmals gewogen, um das Volumen des entwichenen Gases möglichst genau über die Masse des eingedrungenen Wassers zu

Abb. 15.3: Apparaturen des GAY-LUSSAC [4] bestimmen.

Bei „sechs Versuchen mit atmosphärischer Luft, die bei der Temperatur des schmelzenden Schnees ein Volumen von 100 Theilen annahm, bis zur Wärme des kochenden Wassers erhitzt, hatte sich ausgedehnt bis zu einem Volumen von 137,4, 137,6, 137,54, 137,55, 137,48, 137,57 solcher Theile, welches im Mittel eine Ausdehnung bis auf etwa 137,5 Theile giebt“ [4]. Legt man die heute bekannten Kelvin-Temperaturen zugrunde und errechnet die Volumenvergrößerung von 100 mL Luft mit der von GAY-LUSSAC gefundenen Beziehung $V_1/T_1 = V_2/T_2$, also $100/273 = V_2/373$ (vgl. Kap. 10), dann erhält man $V_2 = 136,7$ mL – also einen Wert, der sehr nahe an dem Messwert liegt, den GAY-LUSSAC damals gefunden hatte.



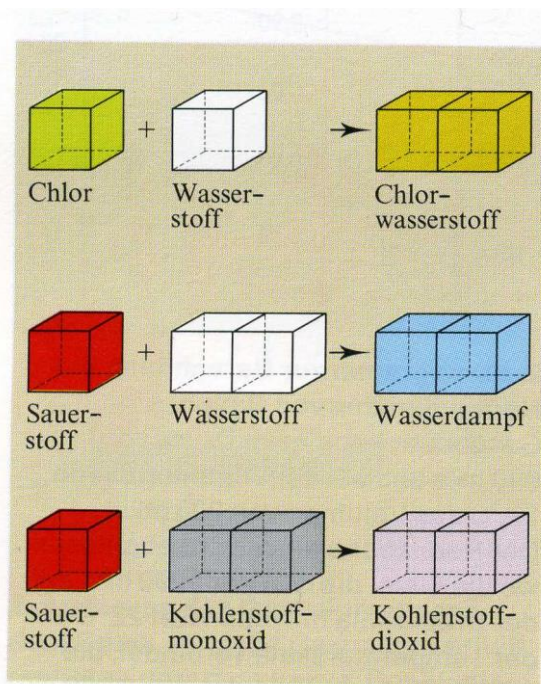
Volumenausdehnung anderer Gase und Dämpfe. Mit einer anderen sehr einfachen Apparatur (vgl. Abb. 15.4) verglich GAY-LUSSAC dann die Ausdehnung weiterer Gase wie Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid. Um das Lösen der Gase in Wasser auszuschalten, verwendete er wiederum Quecksilber als Sperrflüssigkeit und füllte pneumatisch in das erste Glas genau 100 mL getrocknete Luft und in das zweite Glas dasselbe Volumen des getrockneten neu zu untersuchenden Gases. „Ich brachte nun den Apparat in ein Luftbad, dessen Temperatur ich nach Belieben erhöhte. Bei der sorgfältigsten Beobachtung konnte ich in der Ausdehnung beider Luftarten nicht die

Abb. 15.4: Vergleich der Gase [4] mindeste Verschiedenheit wahrnehmen. Immer dehnte sich in beiden Röhren die Luft durch gleiche Theile der Scalen genau in gleichen Zeiten aus“ [4]. Man stellt fest, dass GAY-LUSSAC immer noch von „Luftarten“ und von „Luft in beiden Röhren“ sprach, obwohl er zu den ersten Wissenschaftlern gehörte, denen die Luft und die Verschiedenheit von den anderen untersuchten Gasen wie Wasserstoff und Sauerstoff bekannt war. Ein halbquantitatives Experiment kann das heute leicht zeigen (vgl. V15.1).

Schließlich verdampfte GAY-LUSSAC verschiedene Substanzen wie Ethanol, Äther und andere organische Flüssigkeiten und untersuchte das Ausdehnungsverhalten dieser Dämpfe. Auch in diesen Fällen erkannte er keine Unterschiede und konnte die postulierte Gesetzmäßigkeit auf alle gasförmigen Substanzen anwenden. Diese Erkenntnis führte zur wichtigen Methode der Dampfdichte-Bestimmung (V15.2): „Er führt eine genau abgewogene Menge der Substanz in Dampfform über und misst das hierbei unter genau zu ermittelnden Bedingungen resultierende

Gasvolum. Diese Art der Dampfdichtebestimmung wird von A.W. v. Hofmann (1868) verbessert“ [2]. Nachdem der Molbegriff eingeführt worden war, gelang VIKTOR MEYER schließlich die Entwicklung der bekannten und äußerst wichtigen Berechnung von Molekülmassen aus der Dampfdichte der Substanzen (vgl. V15.3).

Eine weitere bahnbrechende und unglaubliche Folgerung entwickelte sich aus dem Temperatur-Volumen-Gesetz von GAY-LUSSAC. Verbindet man alle Messwerte der Volumenausdehnung eines Gases rückwärtig, so schneidet die erhaltene Gerade die Achse der Temperaturskala (vgl. Abb. 11.4 im Kap. 11). LORD KELVIN folgerte daraus, dass dieser Schnittpunkt bei $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ die tiefste erreichbare Temperatur sein sollte, der absolute Nullpunkt aller Temperaturskalen. LORD KELVIN zu Ehren wurde die neue Temperaturskala absoluter Temperaturen mit der Einheit Kelvin (K) versehen und unter Beibehaltung der Skalierung $1\text{ K} = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ definiert: $0\text{ K} = -273\text{ }^{\circ}\text{C}$. Somit erhält die Schmelztemperatur des Eises den Wert $T = 273\text{ K}$, die Siedetemperatur des Wassers den Wert $T = 373\text{ K}$. Berechnungen aufgrund des Temperatur-Volumen-Gesetzes sind stets mit diesen Werten der Kelvin-Skala durchzuführen.



Volumengesetz einfacher Zahlen. GAY-LUSSAC hatte HUMBOLDT zu Besuch und analysierte 1805 mit ihm zusammen die Luftproben, die aus den Ballonfahrten in großen Höhen angefallen waren. „Bei dieser Gelegenheit bestimmen sie auch das Volumenverhältnis, in dem sich Wasserstoff und Sauerstoff verbinden, und finden, dass 2 Volumina Wasserstoff sich mit einem Volumen Sauerstoff zu Wasser vereinigen. Im Anschluss an diese gemeinschaftlichen Arbeiten untersuchte Gay-Lussac eine größere Anzahl gasförmiger Elemente in entsprechender Weise und verallgemeinerte den ersten Schluss, indem er 1808 das Gesetz aus-

Abb. 15.5: Modelle zu Gasreaktionen [5] sprach, dass die Gase sich nicht nur in einfachen Raumverhältnissen vereinigen, sondern dass auch das Volumen der entstandenen Verbindung zu demjenigen der in die Verbindung eingegangenen Gase in einem einfachen Verhältnis steht (Gesetz der multiplen Volumina)“ [2]. Heute wird in Schulbüchern dieses Gesetz durch geeignete Modellzeichnungen veranschaulicht (vgl. Abb. 15.5).

Die Wassersynthese mit elektrischer Zündung in einem Eudiometerrohr wird seit der Zeit in vielen Curricula und Schulbüchern vorgeschlagen (V12.5). Es gibt ebenfalls die Möglichkeit, Wasserstoff und Chlor quantitativ zur Reaktion zu bringen und das Volumenverhältnis $V(\text{Wasserstoff}) : V(\text{Chlor}) : V(\text{Chlorwasserstoff}) = 1 : 1 : 2$ festzustellen (V15.4) – also ein ganzzahliges Volumenverhältnis (vgl. Abb. 15.5). Dieses Volumengesetz war wahrscheinlich die Voraussetzung sowohl für die Überlegungen von DALTON zum Atombegriff als auch für die geniale Hypothese des Herrn AVOGADRO zum Molekülbegriff.

15.2 Molekülhypothese von AVOGADRO



AMEDEO AVOGADRO (vgl. Abb. 15.6) wurde 1776 in Turin geboren. Er stammte aus einer Juristenfamilie, studierte deshalb auch zunächst Jura und promovierte 1796. Durch die bahnbrechende Entdeckung der ersten Spannungsquelle durch VOLTA in Italien (vgl. Kap. 16) wurde AVOGADRO angeregt, Mathematik und Physik als Autodidakt zu studieren, und untersuchte gemeinsam mit seinem Bruder Erscheinungen der Elektrizität [1]. Im Jahr 1809 nahm er die Tätigkeit als Professor für Naturphilosophie am Real Collegio in Vercelli auf – hier erarbeitete er auch seine berühmte Molekularhypothese [6]. 1820 wurde er auf den neu geschaffenen Lehrstuhl für Mathematische Physik

Abb. 15.6: Portrait von AVOGADRO [6] der Universität Turin berufen [1]. Er starb dort 1856.

GAY-LUSSAC hatte 1805 mit Experimenten zur quantitativen Wassersynthese begonnen und danach das Volumengesetz zu den einfachen Volumenverhältnissen für viele andere Gasreaktionen postuliert. Er hätte vermuten können, dass dieses Gesetz mit der Art und Anzahl der kleinsten Teilchen begründet werden muss. Allerdings gab es damals weder einen festen Atom-begriff noch den des Moleküls – erst 50 Jahre später auf dem Karlsruher Kongress, den AUGUST KEKULÉ im Jahr 1860 einberufen hatte, wurden diese Begrifflichkeiten geklärt.

Desto stärker muss man die einzigartigen Gedankengänge des Herrn AVOGADRO würdigen, der erkannte, dass die Synthese des Wasserdampfs aus den Elementen nicht allein mit den

Atomen zu erklären war. Legte man H-Atome und O-Atome zugrunde, die zu „HO-Molekülen“ des Herrn DALTON reagieren sollten, konnte in keiner Weise das Volumenverhältnis 2 : 1 : 2 interpretiert werden. Probierte man es mit dem Entstehen von H₂O-Molekülen, so war zwar erklärbar, dass doppelt so viele H-Atome wie O-Atome reagieren, es war aber widersinnig, dass anstatt 1 Volumenteil Wasserdampf 2 Volumenteile entstehen sollten. Wie wir es heute wissen, musste also der Molekülbegriff generiert werden: aus 2 H₂-Molekülen und 1 O₂-Molekül entstehen 2 H₂O-Moleküle, das Reaktionssymbol lautet $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

AVOGADRO überwand den ersten Atombegriff mit verschiedenen Begriffen zu zusammengesetzten Atomverbänden. Er unterschied „molécules integrantes für Moleküle aus Atomen verschiedener Elemente, molécules constituantes für Moleküle aus Atomen gleicher Elemente und molécules élémentaires für Atome“ [1]. Diese französischen Begriffe sorgten eher für Verwirrung als für ein tieferes Verständnis, wenn sie bei der allgemeinen Verunsicherung bezüglich des Atombegriffs den Kollegen erstmals zur Kenntnis gelangten. Auch der ins Deutsche übersetzte Titel seiner Abhandlung „Versuch einer Methode, die relativen Massen der Elementarmolekeln der Stoffe, und die Verhältnisse, nach welchen sie in Verbindungen eintreten, zu bestimmen“, brachte damals nicht wirklich die Motivation, den Text zu studieren.

In seinem Artikel [7] weist AVOGADRO zunächst auf das Volumengesetz hin und bemerkt, dass „die Mengenverhältnisse der Bestandtheile in den Verbindungen nur abhängig sein können von der Anzahl der einfachen Molekeln, welche sich verbinden, und der zusammengesetzten Molekeln, welche dabei entstehen. Man muss daher annehmen, dass auch zwischen den Volumen der gasförmigen Stoffe und der Anzahl der Molekeln, welche sie bilden, sehr einfache Verhältnisse bestehen“ [7]. In den Übersetzungen meint AVOGADRO sicherlich die Atome mit den „einfachen Molekeln“, und heutige Moleküle mit den „zusammengesetzten Molekeln“. Unmittelbar darauf skizziert er bereits sein zentrales Postulat: „Die Hypothese, welche sich hier auf den ersten Blick darbietet und welche sogar die einzig zulässige zu sein scheint, ist die Annahme, dass die Anzahl der zusammensetzenden Molekeln in jedem Gas bei gleichem Volum stets dieselbe sei, oder stets proportional dem Volum“ [7].

AVOGADRO begründet die Hypothese damit, dass „die Molekeln in einem Gase sich in solchen Entfernungen voneinander befinden, dass sie keine gegenseitige Anziehung aufeinander ausüben“. Er meint damit, dass die Entfernungen der kleinsten Teilchen voneinander so groß sind, dass ihr Durchmesser keine Rolle für die Volumina spielt, dass nur die Heftigkeit ihrer Bewegung, also die Temperatur, für das Volumen ausschlaggebend ist. Er vergleicht als Beispiel die Dichten von Wasserstoff und Sauerstoff und behauptet, dass der Quotient der Dichten, die

sich definitionsgemäß auf gleiche Volumina beziehen, „auch das Verhältnis der Massen ihrer Molekeln ausdrückt“. Mit heute gültigen Zahlen veranschaulicht: Das Verhältnis Dichte (Sauerstoff) : Dichte (Wasserstoff) lautet $1,28 : 0,08 = 16 : 1$. Dieses Dichteverhältnis wird selbstverständlich durch das Atommassenverhältnis $m(\text{O}) : m(\text{H}) = 16 : 1$ als auch durch das Molekülmassenverhältnis $m(\text{O}_2) : m(\text{H}_2) = 32 : 2$ wiedergegeben: gleiche Anzahlen dieser Moleküle in der jeweils gleichen Volumeneinheit bedingen das.

„Da man andererseits das Verhältnis der Volume des Wasserstoffs zum Sauerstoff bei der Bildung des Wassers gleich $2 : 1$ kennt, so folgt, dass das Wasser aus der Vereinigung jeder Sauerstoffmolekel mit je zwei Wasserstoffmolekeln entsteht“ [7]. AVOGADRO wird mit dieser Aussage als erstem Wissenschaftler deutlich, dass sich ein O_2 -Molekül teilen muss, um mit zwei H_2 -Molekülen zu H_2O -Molekülen reagieren zu können, dass „um zusammengesetzte Molekeln zu bilden, die Molekel sich in zwei oder mehrere Theile oder integrirende Molekeln theilt, welche aus der Hälfte, einem Viertel, u.s.w. der Anzahl der elementaren Molekeln besteht“ [6].

Als didaktische Erläuterung dient bei ihm wiederum die Wassersynthese aus den Elementen: „So findet man Beispiele von Verdoppelung des Volums in Bezug auf das Volum des Bestandtheils, welcher sich mit einem oder mehreren Volumen des anderen verbindet, wie das schon beim Wasser gezeigt wurde. Ebenso ist bekanntlich das Volum des Ammoniaks das Doppelte von dem des enthaltenen Stickstoffs. Deshalb muss in jedem Falle eine Theilung der Molekel in zwei stattfinden, doch es ist möglich, dass in anderen Fällen die Theilung in vier, acht u.s.w. stattfindet“ [7]. Natürlich muss sich ein O_2 -Molekül in zwei O-Atome teilen, wenn es mit H_2 -Molekülen H_2O -Moleküle bildet (vgl. Abb. 15.7), ein Butan-Molekül C_4H_{10} teilt sich theoretisch gar in 14 Atome, um bei der Oxidation mit O_2 -Molekülen zu reagieren.

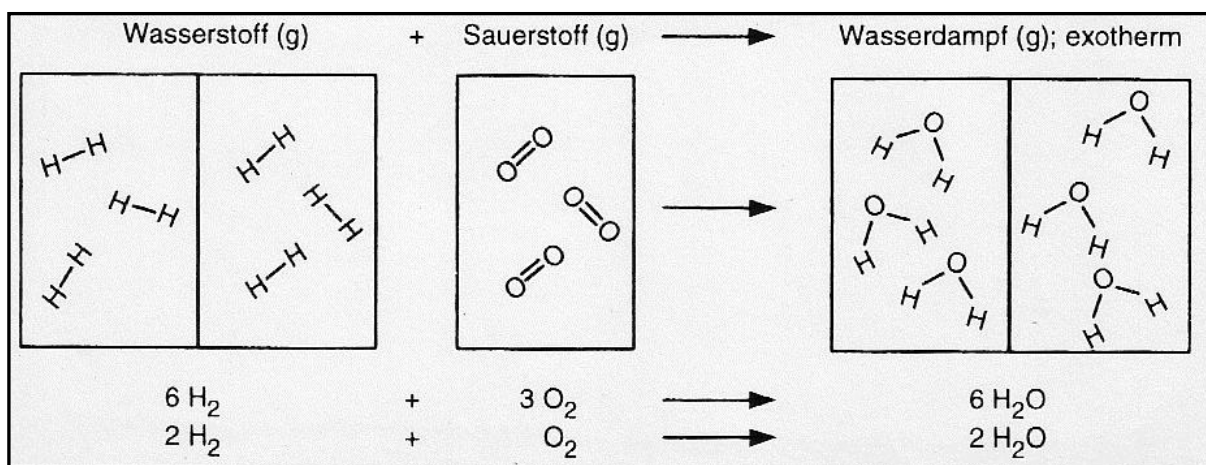


Abb. 15.7: Modellvorstellung für die Wasserdampfsynthese [8]

Hätte AVOGADRO Modellzeichnungen kreieren können, wie sie heute in Schulbüchern üblich sind (vgl. Abb. 15.7), dann wäre manchem Kollegen seiner Zeit klar geworden, was er tatsächlich mit der „Theilung von Molekeln“, was er mit der „Verdopplung des Volums“ bei der Bildung neuer Gase gemeint hat. Modelliert man in der Fläche gleiche Volumina mit Kästen gleicher Größe und zeichnet modellhaft konsequent dieselbe Anzahl von Molekülen hinein, so wird das doppelte Volumen des Wasserdampfs gegenüber dem Sauerstoff-Volumen anschaulich, (vgl. Abb. 15.7), wird deutlich, dass sich O_2 -Moleküle in die O-Atome teilen müssen, um mit H_2 -Molekülen reagieren zu können.

Man wollte natürlich gern wissen, wie viel Moleküle in einer Volumeneinheit tatsächlich enthalten sind und ersann verschiedene Methoden. Dem österreichischen Physiker und Chemiker JOSEPH LOSCHMIDT gelang es 1865 zunächst, mit Hilfe des Ölfleck-Versuchs die Größe und Masse eines Ölsäure-Moleküls aus der Schichtdicke h einer mono-molekularen Ölsäure-Schicht auf der Wasseroberfläche abzuschätzen (vgl. V15.5). Indem er das Volumen der eingesetzten Ölportion durch das Volumen eines gedachten Würfels (als Modell für ein Molekül) mit der Kantenlänge h dividierte, erhielt er unvorstellbare große Zahlen in der Größenordnung von $N = 10^{16}$ Moleküle in einem Minitropfen Ölsäure (vgl. V15.5). Er leitete daraus schließlich die Anzahl der Moleküle eines Gases in einer Volumeneinheit ab und „Ludwig Boltzmann benannte die abgeleitete Zahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter Luft Loschmidtsche Zahl“ [5].

„Aus der Verallgemeinerung des für Gase gültigen Avogadroschen Gesetzes wurde der Molbegriff abgeleitet. Die Anzahl der Atome oder Moleküle in der Stoffmenge 1 mol wird heute Avogadrosche Zahl genannt, manchmal auch Loschmidtsche Zahl, weil Loschmidt sie 1865 erstmals berechnet hat. Ihr experimenteller Wert ist $6,0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ “ [1]. Aus dieser Zahl und dem Gesetz von AVOGADRO lässt sich schließlich berechnen, dass in 1 mL eines Edelgases $N = 2,5 \times 10^{14}$ Atome enthalten sind, in 1 mL Sauerstoff $N = 2,5 \times 10^{14}$ Moleküle.

LOSCHMIDT konnte seine Arbeit erst nach 1860 erfolgreich verständlich machen, als auf dem Karlsruher Kongress 1860 der Molekülbegriff deutlich geworden war. „S. Cannizzaro unterschied 1858 in seiner Arbeit *Sunto di un corso di Filosofica Chimica* exakt zwischen Molekülen und Atomen und brachte Klarheit in die Begriffe Atom, Atommasse, Molekül und Molekülmasse. Diese Arbeit trug er auf dem legendären Karlsruher Chemikerkongress im Jahre 1860 vor und verteidigte Avogadros Hypothese als wichtigstes Naturgesetz. Cannizzaros Beitrag war letztlich entscheidend für die Durchsetzung der Avogadroschen Molekulartheorie und ein Meilenstein der Entwicklung korpuskulartheoretischer Vorstellungen in der Chemie“ [1].

15.3 Chemiedidaktische Relevanz

„Alle Gase haben das gleiche Volumen“. Diese Fehlvorstellung ist häufig von Studierenden der ersten Semester zu hören: Sie erinnern sich an Volumina, die in irgendeiner Weise gleich sein sollen, aber haben das Gesetz im Zusammenhang mit der Anzahl der Atome oder Moleküle nicht verstanden, sie stellen sich nur selten 1 mol Moleküle in 22400 mL des Gases bei 0 °C bzw. 1 mol Moleküle in 24000 mL des Gases bei 20 °C vor. Es ist deshalb wichtig, für experimentell demonstrierte Gasreaktionen angemessene Modelle von der Art und Anzahl der beteiligten Moleküle anzubieten bzw. im problemorientierten Unterricht zu erarbeiten (vgl. Abb. 15.7).

Voraussetzung für den AVOGADRO-Satz sind aber auch die Erfahrungen von GAY-LUSSAC: sein Gesetz zur linearen Volumenzunahme bei Steigerung der Temperaturen ist zunächst mit der konstanten Anzahl von Molekülen zu interpretieren. Allerdings vergrößern sich deren Geschwindigkeiten und damit die freien Weglängen zwischen den Molekülen. Diese Interpretation wird mit dem ersten Experiment von GAY-LUSSAC untermauert.

V15.1: Vergrößerung des Gasvolumens mit der Temperatur

GAY-LUSSAC konnte zeigen, dass sich ein Gas linear ausdehnt, wenn die Temperatur gesteigert wird (vgl. auch V10.3 in Kap. 10) und interpretierte diese Ausdehnung mit dem allgemeinen Gasgesetz $V_1 : T_1 = V_2 : T_2$ oder $V : T = 1/273 \times V_1$ (vgl. Kap. 11). Er konnte messen, dass bei einem Temperaturanstieg um $T = 1 \text{ K}$ das Volumen eines Gases um $1/273$ stel gesteigert wird. Insbesondere zeigte er, dass die Gesetzmäßigkeit für alle Gase und auch für die Dämpfe von Flüssigkeiten gilt. Da seine Apparatur für diese Erkenntnis besonders einfach ist (vgl. Abb. 14.4), soll dieses Experiment hier nachvollzogen werden. Um die Verwendung von Quecksilber zu umgehen, wird als Sperrflüssigkeit wie üblich das Wasser vorgeschlagen – auch wenn das anwesende Wasser den Messwert beeinflusst (vgl. Kap. 15.1).

Durchführung: Zwei große Reagenzgläser werden vollständig mit Wasser gefüllt und mit Hilfe eines Stopfens unter der Wasseroberfläche einer Glasschale geöffnet (vgl. Abb. 15.4). In das erste Reagenzglas werden 50 mL Luft gefüllt, in das zweite 50 mL Butan, beide Volumina werden auf dem Reagenzglas mit einem Strich markiert. Die gesamte Apparatur wird einige Zeit in den Wärmeschrank gestellt und bei etwa der Temperaturzunahme von 50 °C wieder aus dem Schrank genommen, die neuen Volumina werden wieder markiert und nach Herausnehmen aus der Glaswanne durch Auffüllen mit Wasser bestimmt und verglichen.

Beobachtung: Beide Volumina haben sich auf etwa 60 mL, also um etwa 10 mL vergrößert.

Auswertung: Beide Gase dehnen sich durch Temperaturerhöhung bei gleichem Luftdruck im gleichen Maße aus, es gibt keine Unterschiede bei beiden eingesetzten Gasen. Dem Gasgesetz von GAY-LUSSAC folgend, erhöht sich das Volumen exakt auf $V = 323/273 \cdot 50 \text{ mL} = 59,15 \text{ mL}$.

V15.2: Qualitative Bildung von Acetondampf

Lernende haben oftmals die Vorstellung, dass eine Regenfütze nach einigen Stunden Sonnenschein einfach „weg ist“, dass Ethanol oder Aceton verdunsten und „weg sind“. Um mit der Dampfdichte in V15.3 zu argumentieren, muss den Lernenden zunächst demonstriert werden, dass eine bestimmte Portion Flüssigkeit zu einem viel größeren Dampfvolmen verdampft.

Durchführung: In einen Erlenmeyerkolben mit Seitenrohr werden 20 – 30 Glaskugeln gegeben, an das Seitenrohr wird ein leerer Kolbenprober mit geöffnetem Hahn angeschlossen. Der Kolben ist mit 0,5 mL Aceton zu versehen und zu schließen. Er wird schließlich mit den Händen erwärmt und mit den Glasperlen kräftig geschüttelt.

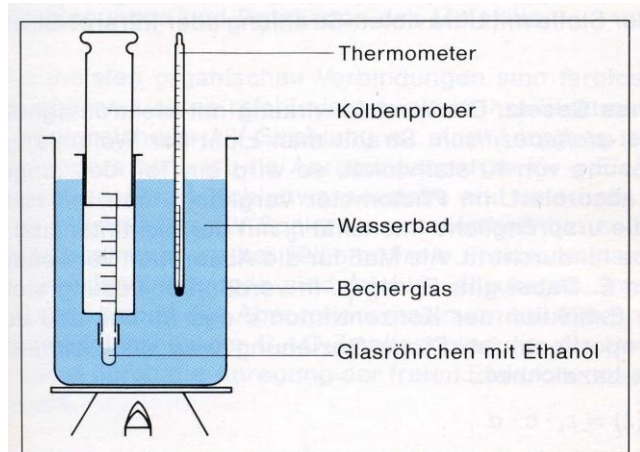
Beobachtung: Der Kolben bewegt sich aus der Hülse, es entsteht ein Volumen von etwa 90 mL gasförmigen Acetons.

Auswertung: Durch die Handwärme und das Schütteln der Glasperlen verdampft das Aceton, trotz der Siedetemperatur von 56 °C bleibt der Acetondampf im Kolbenprober bei Zimmertemperatur erhalten. Bei starker Abkühlung würde er kondensieren.

V15.3: Molekülmassenbestimmung durch Messen der Dampfdichte

Misst man bei der Verdampfung einer bestimmten Portion einer leicht verdampfbaren Flüssigkeit wie Ethanol oder Aceton das Volumen der Dampfportion, so lässt sich durch den Satz von AVOGADRO aus dem Volumen des Dampfes und der eingesetzten Masse die Molekülmasse eines Aceton-Moleküls ableiten. Historisch hatte VIKTOR MEYER dieses Verfahren erfolgreich für die Molekülmassenbestimmung zur Laborreife geführt.

Durchführung: Ein Glasröhrchen wird bei Zimmertemperatur (20 °C) aus einer Pipette genau mit 0,2 mL Aceton gefüllt und mit einem Kolbenprober verbunden (siehe Bild [9]). Ein großes Becherglas wird mit Wasser gefüllt, das Wasser auf genau 90 °C erhitzt. Der Kolbenprober mit Glasröhrchen wird in das Wasser gesenkt und beobachtet.



Beobachtung: Nach Warten bis zur Volumenkonstanz beträgt das Dampfvolumen 82 mL.

Auswertung: Das beobachtete Dampfvolumen wird zunächst auf Zimmertemperatur umgerechnet (vgl. Kap. 11): $V(20\text{ °C}) = 293/363 \cdot V_1 = 293/363 \cdot 82\text{ mL} = 66,2\text{ mL}$.

Die Masse des Acetons ist durch die Dichte bestimmt: $m(\text{Aceton}) = 0,79\text{ g/mL} \cdot 0,2\text{ mL} = 0,16\text{ g}$. 66,2 mL Acetondampf entsprechen 0,16 g Aceton, 24000 mL Acetondampf 58 g Aceton.

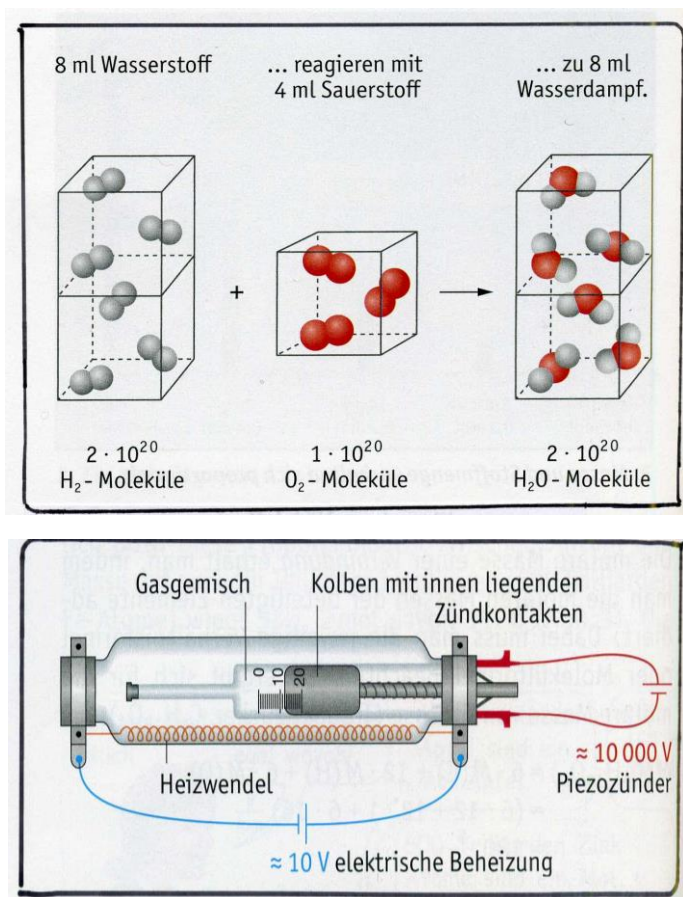
In 58 g Aceton oder in 24000 mL Acetondampf befinden sich bei Zimmertemperatur und Normdruck 1 mol Aceton-Moleküle, die molare Masse beträgt $M(\text{Aceton}) = 58\text{ g/mol}$. Die Masse eines Aceton-Moleküls beträgt dementsprechend 58 u. Nach Analyse der Zusammensetzung des Moleküls aus drei C-Atomen (36 u), aus sechs H-Atomen (6 u) und einem O-Atom (16 u) kann es mit dem Molekülsymbol $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ beschrieben werden. Eine Molekülstrukturanalyse ergibt das Symbol der Molekülstruktur CH_3COCH_3 .

Hinweis: Harsch und Heimann [12] haben eine verbesserte Methode entwickelt und am Beispiel von 24 getesteten Flüssigkeiten gezeigt, dass sich auch mit höher siedenden organischen Substanzen sehr gute, reproduzierbare Molekülmassen ermitteln lassen.

V15.4: Quantitative Wasserstoff-Chlor-Reaktion

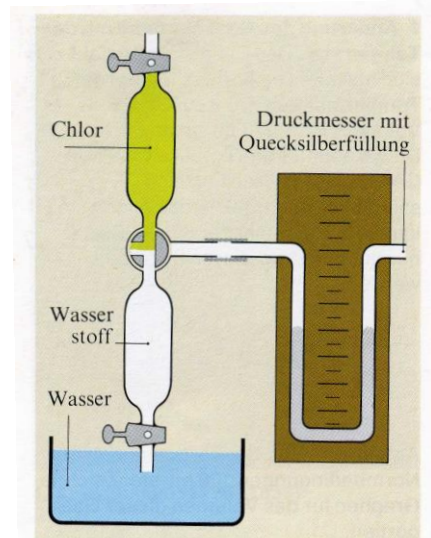
Da der Zusammenhang zwischen ganzzahligen Volumina und Anzahlen der Moleküle schwierig zu vermitteln ist, sollen Modellzeichnungen helfen und zur Anschauung dienen. Die Wasserdampfbildung aus den Elementen (vgl. Bild [10]) kann wiederum ein wichtiges Beispiel für diesen Zusammenhang sein.

Allerdings ist die Apparatur für die quantitative Synthese mit Kolbenprober und Zündvorrichtung im heizbaren Mantel (vgl. Bild [10]) selten in Schulsammlungen vorhanden. Deshalb erscheint die quantitative Reaktion von Wasserstoff und Chlor als realistischer.



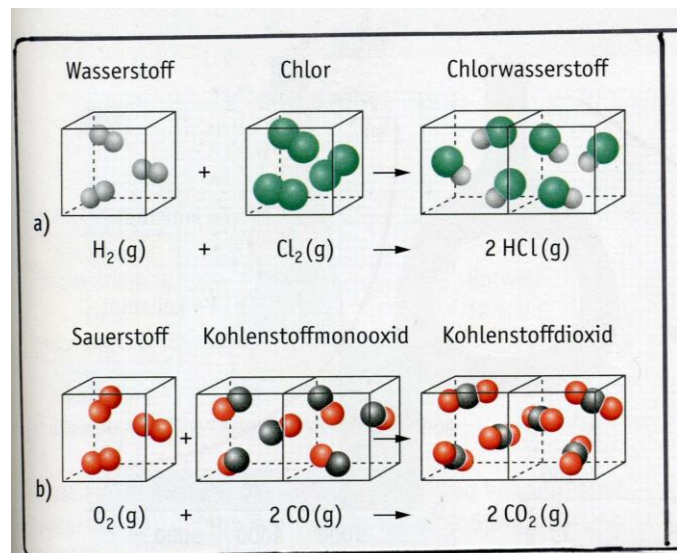
Da ein Gemisch aus Wasserstoff und Chlor bei Zündung explosionsartig reagiert, ist die kontrollierte Zündung schwierig. Unter dem Einfluss von diffusem Tageslicht verläuft die Reaktion langsam und gefahrlos – deshalb soll sie vorgeschlagen und durchgeführt werden.

Durchführung: Zwei Glaskolben gleichen Volumens oder zwei Kolbenprober mit dem Inhalt von jeweils 50 mL Wasserstoff bzw. grünem Chlorgas werden über einen Hahn verbunden, an den Hahn wird ein Manometer angeschlossen, das wenig Quecksilber enthält (vgl. Bild [5]). Die Apparatur wird einen Tag lang im Tageslicht stehen gelassen, das Manometer ist zu beobachten. Danach werden die Kolbenprober geschlossen, voneinander getrennt und unter einer Wasseroberfläche in der Glasschale geöffnet: Vorsicht, bei Ansaugen von wenig Wasser spritzt es heftig in den Prober.



Beobachtung: Die Höhe der Quecksilbersäulen im Manometer bleibt konstant, der Druck des gebildeten farblosen Gases ist gleich dem Druck der Gase vor der Reaktion: Aus 100 mL Wasserstoff-Chlor-Gemisch ist das Volumen von 100 mL Chlorwasserstoff entstanden. Es reagiert heftig mit Wasser, bildet saure Lösungen.

Auswertung: Aus der Konstanz der Volumina vor und nach der Reaktion folgt,

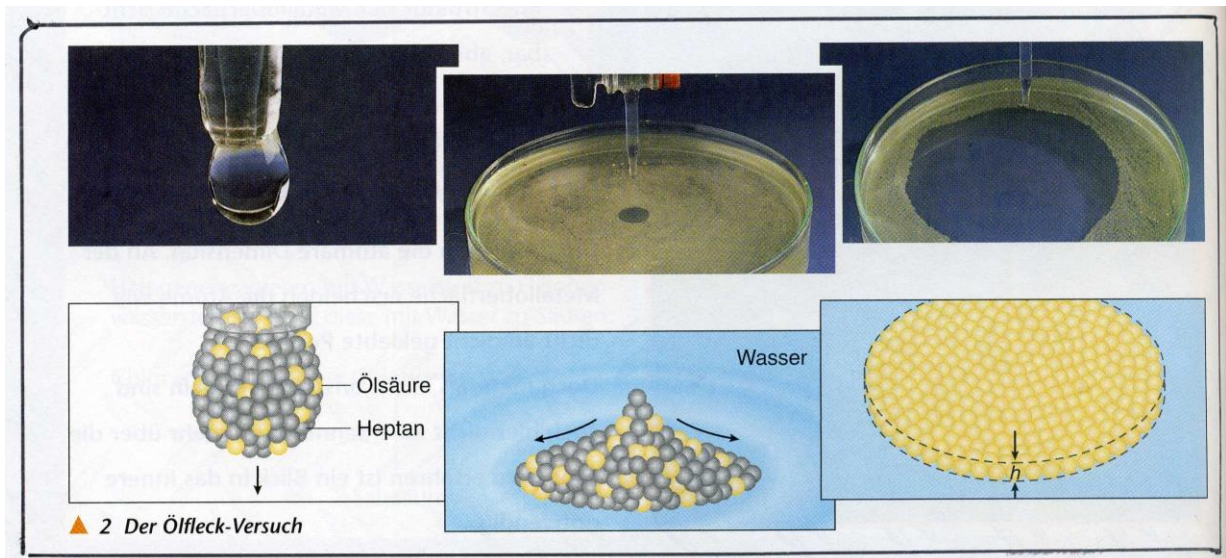


dass 1 mol H_2 -Moleküle mit 1 mol Cl_2 -Moleküle zu 2 mol HCl -Molekülen reagieren. Es gilt: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$ (vgl. Bild [10]). Bei der Reaktion des Chlorwasserstoffgases mit Wasser entsteht Salzsäure: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$.

Hinweis: Eine weitere Übung zur Darstellung ganzzahliger Volumenverhältnisse und gleichen Anzahlen von Molekülen ist die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit Sauerstoff (Bild [10]).

V15.5: Das Ölfleck-Experiment zur Ermittlung der Molekülgröße

Das Gesetz von AVOGADRO war Anlass zur Frage, wie viel Moleküle sich in einer bestimmten Gasportion befinden. Der erste Schritt dazu waren die von LOSCHMIDT erfundenen Experimente zur Ausbreitung von Ölflecken bestimmter Masse auf einer Wasseroberfläche.



Durchführung: Es wird eine Lösung von 1 Volumenteil Triolein in 2000 Volumenteilen Leichtbenzin hergestellt. Eine Glasschale ist halb mit Wasser zu füllen und die ruhige Oberfläche mit wenig Lycopodiumpulver bzw. Bärlappsporen zu bestreuen. Aus einer Pipette wird ein Tropfen Triolein-Lösung zentrisch auf die Wasseroberfläche getropft, der Durchmesser des entstehenden kreisrunden, farblosen Ölflecks wird mit dem Lineal gemessen. Um zu zeigen, dass immer ein Ölfleck desselben Durchmessers entsteht, wird das Experiment wiederholt. Um das Volumen des Tropfens aus der Pipette abzuschätzen, werden in einen 10-mL-Messzylinder solange Tropfen von Triolein-Lösung getropft und gezählt, bis 1 mL erreicht ist.

Beobachtung: Beim Tropfen eines Lösungstropfens auf Wasser entsteht ein kreisrunder Ölfleck (vgl. Bild [11]), der Durchmesser beträgt 12 cm. Bei jeder Wiederholung entsteht ein Fleck gleichen Durchmessers. Es werden 50 Tropfen in 1 mL der Triolein-Benzin-Lösung gezählt.

Auswertung: Es entsteht ein Fleck, weil das Benzin verdunstet und das Öl die Bärlappsporen symmetrisch zur Seite schiebt (vgl. Bild [11]). Dieser Kreis des immer gleichen Durchmessers bildet sich, weil die Triolein-Moleküle derselben Anzahl in einem Tropfen eine ein-molekulare kreisrunde Schicht bilden. Die Höhe dieser Schicht muss somit dem Durchmesser eines Moleküls entsprechen (vgl. Bild [11]).

Diese Höhe kann folgendermaßen berechnet werden: Das Volumen des reinen Öls in einem Tropfen beträgt 1/2000stel von 1/50 cm³: $V(\text{Öl}) = 1/100.000 \text{ cm}^3 = 10^{-5} \text{ cm}^3$. Dieses Volumen bildet einen Zylinder des Durchmessers 12 cm und der Höhe h, für diesen Zylinder gilt:

$V = \pi \cdot r^2 \cdot h$. Diesen Term nach h aufgelöst und die Messwerte eingesetzt bedeutet:

$h = V / \pi \cdot r^2 = 10^{-5} \text{ cm}^3 / 3,14 \cdot 36 \text{ cm}^2 \approx 10^{-5} / 10^2 \text{ cm} \approx 10^{-7} \text{ cm}$. Diese Abschätzung zeigt, dass ein Öl-Molekül den unvorstellbar kleinen Durchmesser von etwa einem 10-Millionstel cm besitzt.

Das Öl-Molekül hat also den Durchmesser von etwa $d = 10^{-7}$ cm. Nimmt man das Molekül in Form eines Würfels an, so beträgt das Volumen $V(\text{Öl-Molekül}) = 10^{-21} \text{ cm}^3$. In 1 cm^3 beträgt also die Anzahl der Moleküle $N = 1 \text{ cm}^3 / 10^{-21} \text{ cm}^3 = 10^{21}$, also die ungeheure Zahl von 1000 Milliarden (10^{12}) mal eine Milliarde (10^9) Molekülen.

Hinweis: Über die Verdampfung von 1 cm^3 dieses Öls weiß man also, dass sich die unvorstellbar große Zahl von 10^{21} Molekülen im entsprechenden Dampfvolumen befindet – man erhält damit den Zusammenhang von Gasvolumina und Teilchenzahl. Über den Molbegriff wurde schließlich festgelegt, dass 1 mol Moleküle eines Gases, also $6,02 \cdot 10^{23}$ Moleküle, bei 0°C das Volumen von 22,4 L einnehmen, bei 20°C das Volumen von 24 L.

Literatur

- [1] Hoffmann, D., Laitko, H., Müller-Will, St. (Hrsg.): Lexikon der bedeutenden Naturwissenschaftler (Band 2), München 2004 (Spektrum)
- [2] Bloch, M.: Gay-Lussac und Thenard. In: Bugge, G.: Das Buch der Großen Chemiker. Weinheim 1955 (Chemie)
- [3] Wikipedia: Joseph Louis Gay-Lussac
- [4] Gay-Lussac, J. L.: Untersuchungen über die Ausdehnung der Gasarten und der Dämpfe durch die Wärme. In: Ostwald's Klassiker. Leipzig 1921 (Engelmann)
- [5] Barke, H.-D.: Chemie heute. Sekundarbereich I. Hannover 1988 (Schroedel)
- [6] Wikipedia: Amedeo Avogadro
- [7] A. Avogadro: Versuch einer Methode, die relativen Massen der Elementarmolekeln der Stoffe, und die Verhältnisse, nach welchen sie in Verbindungen eintreten, zu bestimmen. In: Ostwald's Klassiker. Leipzig 1889 (Engelmann)
- [8] Barke, H.-D.: Strukturorientierte Einführung in die Allgemeine und Anorganische Chemie. Band 1. Münster 2006 (Schöling)
- [9] Asselborn, W., u.a.: Chemie heute Sekundarbereich II. Hannover 1988 (Schroedel)
- [10] Asselborn, W., u.a.: Chemie heute. Gesamtband. Braunschweig 2013 (Schroedel)
- [11] Frühauf, D., Tegen, H.: Blickpunkt Chemie. Braunschweig 2006 (Schroedel)
- [12] Heimann, R., Harsch, G.: Die Ermittlung der molaren Massen organischer Flüssigkeiten unter einheitlichen Bedingungen. CHEMKON 7 (2000), Heft 2, 73