

Absolute Temperatur	Dissoziationskoeffizient
1000	0,000000311
1200	0,0000891
1500	0,000219
1800	0,0019
2000	0,0056
2500	0,0343.

Man sieht daraus, daß selbst bei hoher Temperatur die Dissoziation des Wassers nicht bedeutend ist. Selbst in der heißesten Flamme übersteigt die Temperatur nicht 2500 absolute Grade. Bei Atmosphärendruck vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff in diesen Flammen bis zu 97 %.

Dissoziationsgesetze.

107. Betrachten wir den einfachsten Fall einer gasförmigen Verbindung AB, die in zwei Gase A und B zerfallen kann. Alle Moleküle von AB besitzen nicht die gleiche Temperatur. Die Temperatur eines Körpers, wie wir sie vermittelt des Thermometers messen, ist nur die Mitteltemperatur aller seiner Moleküle (vgl. 34). Wir wollen nun die Temperatur soweit steigern, daß die Dissoziation merkbar wird.

Diese Dissoziation oder teilweise Zerlegung unter dem Einfluß der Wärme wird dadurch verursacht, daß eine gewisse Zahl von Molekülen die Zersetzungstemperatur erreicht hat; sie zerfallen in A und B. Die Moleküle A und B bewegen sich in dem Raum, der dem Gassystem zur Verfügung steht, und auf ihrer Bahn treffen sie andere Moleküle und ändern ihre lebendige Kraft. Sie werden so auf eine Temperatur kommen, bei der sie sich vereinigen können.

Wenn aber die Moleküle A und B lebendige Kraft verloren haben, müssen sie sie natürlich an andere abgegeben haben; neue Moleküle von AB werden so die Zerlegungstemperatur erreichen und sich in A und B spalten.

Zu Beginn des Versuchs beträgt die Zahl der Moleküle AB ein Maximum, die der Moleküle A und B ist gleich Null. Allmählich vermehren diese sich aber, folglich vergrößert sich auch die Möglichkeit eines Zusammentreffens. Die Wahrscheinlichkeit einer Wiederbildung von AB wird also anwachsen; sie wird um so größer, je mehr Moleküle B in der Raumeinheit ein Molekül A finden wird und umgekehrt, d. h. sie ist proportional der Konzentration der Moleküle A und B, also ihrem Produkt.

(Die Konzentration eines Körpers bedeutet seine in der Einheit des Raumes enthaltene Menge. Der Begriff der molekularen Konzentration ist für den Chemiker sehr wichtig; er bedeutet die in der Einheit des Raumes enthaltene Zahl der Moleküle. Meistens wird der Ausdruck Konzentration einfach in diesem Sinne verstanden; so soll er auch hier angewendet werden.)

Andererseits ist die Bildung von A und B proportional der Zahl der Moleküle AB, d. h. der Konzentration von AB. Ist die in der Einheit der Zeit zerlegte Zahl der Moleküle AB gleich der Zahl der wieder gebildeten, dann verändert das System nicht mehr seine Zusammensetzung, es befindet sich im Gleichgewicht. Also muß, damit Gleichgewicht besteht, die Geschwindigkeit der beiden entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen die gleiche sein. Die Schnelligkeit v der direkten Umwandlung ist proportional der Konzentration von AB, die mit C_{AB} bezeichnet sei; sie ist gleich dieser Konzentration multipliziert mit einer Größe k ; diese Größe k ist eine Funktion der Temperatur, aber für eine gegebene Temperatur konstant. Ebenso wird die Geschwindigkeit v' der entgegengesetzten Reaktion, die proportional dem Produkt der Konzentration von A und B ist, gleich diesem Produkt multipliziert mit einer Größe k' sein.

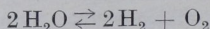
Die Bedingung für das Gleichgewicht wird gegeben durch die Gleichung

$$v = v' \text{ oder } k \cdot C_{BA} = k' \cdot C_A \cdot C_B \dots (1)$$

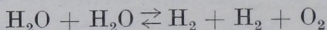
Das Verhältnis $\frac{k}{k'} = K$ ist für eine bestimmte Temperatur unveränderlich; daher kann man die Gleichung (1) schreiben

$$\frac{C_A \times C_B}{C_{AB}} = K$$

Im Falle der Dissoziation des Wassers liegt es etwas verwickelter. Die Gleichung für das Gleichgewicht ist



Diese Gleichung kann man auch so schreiben:



Tatsächlich muß ja auch ein Wassermolekül ein anderes treffen, damit ein Molekül Sauerstoff sich bilden kann. Die Bedingung für das Gleichgewicht wird also:

$$k C_{\text{H}_2\text{O}} \times C_{\text{H}_2\text{O}} = k' C_{\text{H}_2} \times C_{\text{H}_2} \times C_{\text{O}_2} \text{ oder } k C_{\text{H}_2\text{O}}^2 = k' C_{\text{H}_2}^2 \times C_{\text{O}_2}$$

Die Geschwindigkeit der ursprünglichen Reaktion ist also proportional nicht der Konzentration der Moleküle Wassers, sondern dem Quadrat dieser Konzentration. Ebenso ist die Geschwindigkeit der umgekehrten Reaktion proportional dem Quadrat der Wasserstoffkonzentration.

Allgemein, wenn N Moleküle eines Körpers an einer Reaktion teilnehmen sollen, so ist die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Aufeinandertreffen dieser N Moleküle proportional der N ten Potenz ihrer Konzentration. Die allgemeine Gleichgewichts-Gleichung der Dissoziation eines Körpers $A_p B_q C_r D_s \dots$ in seine Bestandteile ist folglich:

$$k C_{A_p B_q C_r D_s \dots}^N = k' C_A^p \times C_B^q \times C_C^r \dots (1)$$

wenn die Temperatur gleich bleibt.

108. Nach dem Gesetz von Boyle - Mariotte ist, wenn M die Masse eines Gases bedeutet

$$p \cdot v = k \cdot M$$

$\frac{M}{v}$ ist aber die Konzentration und $\frac{M}{v \cdot m}$ die molekulare Konzentration C, daher ist

$$C = \frac{p}{k \cdot m} = \frac{p}{s}$$

$\left(\frac{1}{k \cdot m} \text{ ist eine Konstante, die man durch } \frac{1}{s} \text{ wiedergibt} \right).$

Ersetzen wir in Gleichung (1) C durch diesen Wert, so wird die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{P^N}{S^N} = \frac{k'}{k} \left(\frac{p}{s} \right)^n \cdot \left(\frac{p'}{s'} \right)^{n'} \cdot \left(\frac{p''}{s''} \right)^{n''} \dots$$

$$\text{oder endlich } P^N = \frac{k' S^N}{k s^n \cdot s'^{n'} \cdot s''^{n''} \dots} p^n \cdot p'^{n'} \cdot p''^{n''} \dots \quad (2)$$

Mit K bezeichnet man den konstanten Wert

$$\frac{k \cdot s^n \cdot s'^{n'} \dots}{k' \cdot S^N}$$

Im besonderen Falle des Wassers ist die Gleichgewichtsbedingung:

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{K}$$

109. Wir können das Studium des Problems auch auf den Fall erstrecken, in dem eines der Glieder des Gleichgewichts fest oder flüssig ist; dann ist das System nicht mehr homogen.

Welches ist die Konzentration eines festen oder flüssigen Körpers gegenüber einem gasförmigen System? Es ist die seines Dampfes, da diese Konzentration nie gleich Null ist, auch wenn sie durch unsere Mittel nicht mehr meßbar ist. Jeder Körper, wie auch seine Beständigkeit sein mag, besitzt bei einer gegebenen Temperatur eine bestimmte Dampfspannung. Diese Spannung bestimmt die Konzentration des Körpers in dem ihn umgebenden freien Raum, und diese Konzentration muß dann in die Gleichgewichtsgleichung eingesetzt werden.

Die Dampfspannung eines flüssigen oder festen Körpers ist unabhängig von der absoluten Masse des Körpers, konstant für eine gegebene Temperatur¹⁾. Betrachten wir also einen isothermischen Zustand des

¹⁾ Dieser Satz ist nur dann streng richtig, wenn die an der Reaktion teilnehmenden festen und flüssigen Körper nicht miteinander mischbar sind. Können sie sich ineinander auflösen, so ist ihre Dampfspannung nicht mehr von ihrer relativen Masse unabhängig; denn wenn ein Körper einen anderen auflöst, so nimmt seine Dampfspannung proportional der Menge der aufgelösten Substanz ab (vgl. später). Vermag also der dissoziierte Körper eines der Dissoziationsprodukte aufzulösen, so nimmt seine Dampfspannung ab; die Konzentration, mit der er für das Gleichgewicht in Betracht kommt, wird um so geringer, je beträchtlicher die Menge des Dissoziationsprodukts ist, bis die Lösung gesättigt ist.

Systems, so sind die Konzentrationen der dabei in Betracht kommenden festen und flüssigen Körper konstant, und das Gleichgewicht hängt nur mehr von der Konzentration der gasförmigen Körper bei einer gegebenen Temperatur ab. Folglich ist der Grad der Dissoziation eines festen oder flüssigen Körpers, wobei ein Gas entsteht, unabhängig von der absoluten Menge des Körpers und nur beschränkt durch die Konzentration der gasförmigen Dissoziationsprodukte.

In Gleichung (2) wird P eine Konstante; sind A und B z. B. fest oder flüssig, so sind ihre Dampfspannungen p und p' gleichfalls für eine gegebene Temperatur unveränderlich und die Gleichgewichtsbedingung nimmt die Formel an:

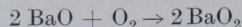
$$p''^n \cdot p'''^n \dots = \text{Konstanz}$$

d. h. das Produkt der Drucke der sich bildenden gasförmigen Körper kann eine bestimmte Grenze nicht überschreiten, die man als Dissoziationsspannung bezeichnet.

110. Die Dissoziation des Baryumsuperoxyds gibt ein einfaches Beispiel dieser Art. Bei 500⁰ zerfällt dieser Körper teilweise in festes Baryumoxyd und Sauerstoff. Solange dieser keine bestimmte Konzentration erreicht hat, also noch keinen bestimmten Druck, wird die Zersetzung weiter gehen. Dieser Grenzdruk wird um so schneller erreicht, je kleiner der für das Gas verfügbare Raum ist; aber die Menge des entstandenen Sauerstoffes ist gänzlich unabhängig von der Menge des in Arbeit genommenen Baryumsuperoxyds. Mischt man diesem eine bestimmte Menge Baryumoxyds zu, so wird die Gegenwart dieses Körpers ohne Einfluß auf den Verlauf der Erscheinung sein, da dieser feste Bestandteil eine konstante Konzentration besitzt. Enthält dagegen der Apparat, in dem gearbeitet wird, bereits Sauerstoff, so nimmt die Dissoziation des Superoxyds ab. Ist p die Dissoziationsspannung bei 500⁰, während der Sauerstoff unter einer Anfangsspannung p' steht, die kleiner als p ist, so wird die Menge des durch die Dissoziation zu liefernden Gases im Verhältnis von p—p' zu p abnehmen. Ist der Anfangsdruck gleich oder höher als p, so ist die Dissoziation gleich Null.

Hatte hingegen eine mehr oder weniger vollständige Dissoziation die Bildung einer bestimmten Menge von Baryumoxyd BaO herbeigeführt, so wird Zufuhr von Sauerstoff unter einem Druck, der höher als die Dissoziationsspannung ist, einen Rückgang im Verlauf der Dissoziation herbeiführen mit Absorption des Sauerstoffes durch das Oxyd BaO, bis der Gasdruck der Dissoziationsspannung gleich geworden ist.

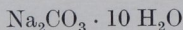
Diese Betrachtungen erläutern uns den Verlauf der Erscheinungen, die bei der Darstellung des Sauerstoffes mit Hilfe von Baryumoxyd vor sich gehen. Bei dem Zusammenpressen von Luft über dem auf 500⁰ erhitzten Baryumoxyd hält man den Druck des Sauerstoffes höher als die Dissoziationsspannung des Baryumsuperoxyds; die Reaktion verläuft also so:



Gibt man durch die Kompression der Luft dem Sauerstoff immer einen genügenden Druck, so verwandelt sich das Oxyd vollständig in Superoxyd, dessen Menge für die Reaktion nicht in Betracht kommt.

bindungen im allgemeinen wenig beständig und zerfallen leicht in ihre Ausgangsbestandteile.

Die additionellen Verbindungen des Wassers bezeichnet man als hydratische Verbindungen. Sie sind sehr zahlreich und bilden sich vorzugsweise mit Salzen. So kennt man eine Verbindung des Natriumkarbonats mit 10 Molekülen Wasser, die man durch die Formel



bezeichnet. Ebenso bestehen $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ usw. Diese Hydratsalze bilden sehr oft wohl ausgebildete Kristalle. Erhitzt man sie, so zerfallen sie in wasserfreie Salze und Wasser; sie verlieren dadurch auch ihre kristallinische Gestaltung, daher nennt man das darin enthaltene Wasser auch oft Kristallwasser.

Diese Verbindungen sind dissoziierbar; das Gleichgewicht des Dissoziationsvorgangs wird durch die Dampfspannung des entweichenden Wassers bestimmt.

114. Ist diese Spannung bei gewöhnlicher Temperatur höher als die des in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampfes, so zerfällt der Kristall in wasserfreies Salz oder in eine wasserärmere Verbindung, er verliert seine Gestalt und zerfällt zu Pulver, er verwittert. Ein Körper, der diese Eigenschaft besitzt, ist z. B. die Soda $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Ist im Gegenteil die Dissoziationsspannung geringer als die atmosphärische Wasserdampfspannung, so wird somit das Salz das Luftwasser aufnehmen können, es ist hygroskopisch. Also je nach der Trockenheit der Luft wird ein Salz hygroskopisch oder verwitterbar sein können.

Die Verwandtschaft eines Körpers zum Wasser kann derartig sein, daß er genügend Wasserdampf absorbiert, um sich darin mehr oder weniger vollständig aufzulösen. Ist er fest, so verwandelt er sich allmählich in eine flüssige Masse, er zerfließt. Natriumhydroxyd NaOH , Calciumchlorid CaCl_2 sind zerfließliche Körper.

Die zerfließlichen oder hygroskopischen Körper eignen sich dazu, den in einem Gas enthaltenen Wasserdampf zu absorbieren und es daher zu trocknen. Man verwendet vor allem konzentrierte Schwefelsäure, Natriumhydroxyd, Chlorcalcium. Das kräftigste Trocknungsmittel ist Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 . Seine Wirkung ist eine andere; bei der Verbindung mit Wasser verwandelt es sich in Phosphorsäure, die keine additionelle Verbindung ist.

Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 (H—O—O—H).

Molekulargewicht 33,76.

115. Es besteht noch eine zweite Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, die man oxydiertes Wasser oder Wasserstoffsuperoxyd nennt. Zwei Atome Sauerstoff sind miteinander zu einer Kette vereinigt, deren Enden durch zwei Wasserstoffatome gesättigt sind.