

Bei den meisten chemischen Reaktionen sind die zusammentreffenden Körper derart, daß der Wert des Verhältnisses

$$\frac{C_a \cdot C_a' \dots}{C_\alpha \cdot C_\alpha' \dots}$$

der des bei einer höheren Temperatur beständigen Gleichgewichts ist. Daher gehen diese Reaktionen unter Wärmeentbindung vor sich; die vorstehenden Betrachtungen machen begreiflich, warum diese Umsetzungen im Sinne der Entwicklung der größtmöglichen Wärmemenge vor sich zu gehen streben. Diese Tatsache war schon seit langem von Berthelot beobachtet und hatte ihn dazu geführt, das folgende Prinzip auszusprechen, das unter dem Namen des Prinzips der maximalen Arbeit bekannt ist.

**139.** Geht eine chemische Umsetzung ohne Hinzutreten fremder Energie vor sich, so findet dies immer in der Richtung der größten Wärmeentwicklung statt. Allerdings ist dies Prinzip nicht absolut richtig; vollständig falsch oberhalb der Gleichgewichtstemperatur, die dem Anfangszustand des Systems entspricht; unterhalb dieser Temperatur nur bis zu dem Augenblick anwendbar, in dem das der Reaktionstemperatur entsprechende Gleichgewicht erreicht ist; absolut richtig würde es nur bei dem absoluten Nullpunkt sein, bei dem jede Reaktion Wärme entwickeln muß. Später wird noch eine andere Einschränkung aufzuführen sein.

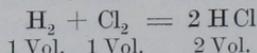
Trotzdem liefert das Prinzip von Berthelot bei der praktischen Betrachtung wertvolle Hinweise für den wahrscheinlichen Sinn der Umwandlung, da die meisten eintretenden chemischen Umwandlungen auf Kosten von Systemen vor sich gehen, die vom Zustand des stabilen Gleichgewichts sehr weit entfernt sind.

## Chlorwasserstoff HCl.

Molekulargewicht 36,18.

**140.** Dieser Körper wird in vulkanischen Ausflüssen bisweilen in großer Menge angetroffen. Ebenso findet man ihn auch in gewissen Wasserläufen, die an der Seite der Vulkane herunterfließen (Rio Vinagre der Cordilleren); er ist einer der Hauptbestandteile des Magensaftes, der 1 bis 2  $\frac{0}{100}$  enthält. Er entsteht

1. durch direkte Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Chlor

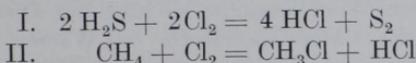


In der Dunkelheit verändert sich das Gemisch der Gase nicht; im diffusen Tageslicht geht die Vereinigung langsam vor sich; mit Explosion unter der Einwirkung der Sonnenstrahlen oder des elektrischen Funkens.

2. Durch Einwirkung des Wasserstoffs auf einige Chloride, wie Kupferchlorid



## 3. Durch Einwirkung von Chlor auf einige Wasserstoffverbindungen

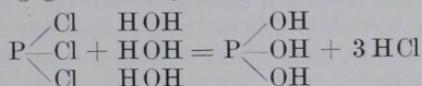


Nach Gleichung II entzieht ein Atom Chlor dem Molekül ein Atom Wasserstoff; das zweite Chloratom nimmt die Stelle des herausgenommenen Wasserstoffatoms ein. Diese Reaktion findet in der organischen Chemie häufige Anwendung.

## 4. Man erhält Chlorwasserstoff durch Einwirkung des Wassers auf gewisse Metallchloride



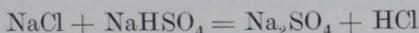
Eine sehr wichtige Reaktion besteht darin, auf die Chlorverbindungen von Metalloiden Wasser einwirken zu lassen, wobei sie ihr Chlor gegen das Hydroxyl OH austauschen.



## 5. Chlorwasserstoffsäure stellt man dar durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Chlornatrium. Bei verhältnismäßig niedriger Temperatur wird nur ein Wasserstoffatom der Schwefelsäure ersetzt.



In der Glühhitze setzt sich das saure Natriumsulfat mit einem zweiten Salz-molekül um:



Dieser zweite Vorgang der Operation ist nur in Gefäßen aus Gußeisen oder feuerfestem Ton ausführbar. Der Chlorwasserstoff, ein gasförmiger Körper, entweicht; also wird die Umsetzung vollständig (vgl. 135).

141. Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von beißendem und stechendem Geruch, das an der Luft stark raucht. Unter gewöhnlichem Atmosphärendruck verflüssigt es sich bei  $-80^\circ$ , unter 40 Atmosphärendruck bei  $+10^\circ$ . In Wasser ist es außerordentlich löslich und kann nur über Quecksilber aufgesammelt werden. Wasser nimmt bei  $0^\circ$  das 500 fache seines Volumens von Chlorwasserstoff auf (etwa 825 g pro Liter); diese Auflösung findet unter sehr starker Wärmeentwicklung statt. Bestimmt man die Löslichkeit bei verschiedenem Drucke, so findet man, daß sie nicht den Gesetzen von Henry und Dalton gehorcht, woraus hervorgeht, daß die Auflösung von einem chemischen Vorgang begleitet ist. Kühlt man eine Salzsäurelösung auf  $-22^\circ$  ab und leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, so erhält man ein kristallinisches Hydrat ( $\text{HCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), das bei  $-18^\circ$  schmilzt.

Dieses Hydrat, das ungefähr 50% HCl enthält, dissoziiert sich bereits bei dem Schmelzen in gasförmigen Chlorwasserstoff, der teilweise entweicht, und in Wasser, das das zurückbleibende Hydrat verdünnt und physikalisch einen Teil des Chlorwasserstoffs auflöst. Die Lösung besteht also aus dem Hydrat  $\text{HCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in Gegenwart seiner Dissoziations-

produkte. Hat für eine bestimmte Temperatur die Konzentration des Wassers einen gewissen Wert erreicht, so hört die Dissoziation auf.

Die Löslichkeit des Chlorwasserstoffs im Wasser nimmt in dem Maße ab, wie die Temperatur steigt. Die bei 15° gesättigte Lösung enthält 39% Säure und besitzt die Dichte 1,2. Erhitzt man sie, so verliert sie Chlorwasserstoff, der aber bei 100° nicht etwa völlig vertrieben wird. Bei 110° enthält die Lösung noch 20% Säure und destilliert homogen, d. h. Lösung und Dampf besitzen dieselbe Zusammensetzung. Man kann also durch Destillation den Chlorwasserstoff nicht aus seiner Lösung entfernen. Im Gegenteil, wenn man eine Lösung erhitzt, die weniger als 20% des Gases enthält, so gibt sie Wasser ab; die Konzentration steigt allmählich bis zu 20%.

Als Endprodukt der Destillation einer Salzsäurelösung erhält man also immer eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure von 20%. Diese 20%ige Lösung ist nun kein chemisch definierter Körper, denn ihre Zusammensetzung wechselt mit dem Druck, unter dem sie destilliert. Bei 0,066 Atmosphären vollzieht sich die Destillation homogen, wenn der Säuregehalt des Rückstandes 23% beträgt. Bevor dies erkannt wurde, hatte man in der Tatsache, daß eine Lösung von 20% iger Säure, deren Zusammensetzung annähernd durch die Formel  $\text{HCl} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  ausgedrückt wird, ohne Zersetzung destilliert, den Beweis dafür zu ersehen geglaubt, daß diese Lösung eine bestimmte Verbindung sei. Diese Annahme gab eine einfache Erklärung der Tatsache, daß diese Flüssigkeit einen höheren Siedepunkt hat als jeder ihrer Bestandteile.

Die genaue Untersuchung der Erscheinungen, die die Destillation von Gemischen darbietet, wird in dem Lehrbuch der organischen Chemie gegeben. Aber hier sei bereits erwähnt, daß jede Destillation eines Gemisches mehrerer Flüssigkeiten den Hauptzweck erreicht, erst die flüchtigsten Anteile zu entfernen; der Siedepunkt steigt in dem Maße wie die Operation vorschreitet, und zurückbleiben wird ein Produkt, das zuletzt eine dem atmosphärischen Druck gleiche Dampfspannung erreicht, dessen Siedepunkt also am höchsten liegt.

Die gegenseitige Auflösung von Chlorwasserstoff und Wasser setzt nun die Dampfspannung beider Bestandteile herab, und von allen möglichen Mischungen von Chlorwasserstoff und Wasser erfordert die 20% Säure enthaltende die höchste Temperatur, um zum Kochen zu gelangen, d. h. also zu einer dem atmosphärischen Druck gleichen Spannung. Das nebenstehende Diagramm (Fig. 25)

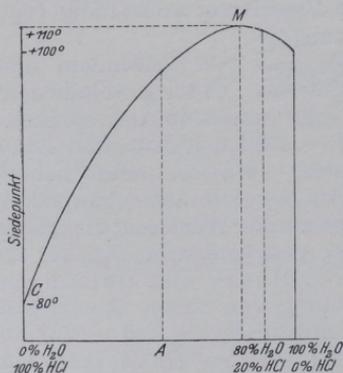


Fig. 25.

zeigt die Änderung des Siedepunktes der Gemische von Wasser und Chlorwasserstoff mit der Zusammensetzung. Die Konzentrationen sind in Prozenten auf der Abszisse eingetragen, die Temperaturen als Ordinaten. Der Nullpunkt der Abszisse entspricht dem reinen Chlorwasserstoff, dessen Spannung bei

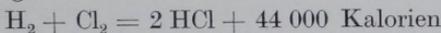
— 80° gleich einer Atmosphäre ist. Der Punkt 100 der Abszisse entspricht reinem Wasser, für das die Spannung gleich einer Atmosphäre bei 100° liegt. Zwischen diesen beiden äußersten Punkten entwickelt sich die Siedepunktskurve, für die das Maximum der Ordinate mit 110° bei einer Konzentration von 20 % erreicht wird.

Destilliert man eine Chlorwasserstofflösung, deren Konzentration A zwischen 20 und 100 % liegt, so wird der flüchtigste, also konzentrierteste Anteil der Flüssigkeit zuerst entweichen und die Zusammensetzung der rückständigen Lösung wird sich immer mehr der einer 20 %igen Lösung nähern; sie verarmt also an Säure. Im Gegenteil werden bei der Destillation von Säure der Konzentration  $A' < 20\%$ , da die Flüchtigkeit des Gemisches um so größer ist, je reicher es an Wasser ist, die wasserhaltigen Anteile zuerst übergehen. Der Rückstand reichert sich also an Säure an, bis er den höchst möglichen Siedepunkt erreicht, seine Konzentration an Säure also 20 % beträgt. In diesem Augenblick muß die Flüssigkeit homogen destillieren; denn würde der Dampf etwa mehr Wasser enthalten als die Flüssigkeit, so würde diese zu der Lösung gehören, deren Siedepunkt zwischen den Punkten M und C liegen, d. h. unter dem Maximum. Das würde die unsinnige Folgerung bedeuten, daß der Destillationsrückstand flüchtiger wäre als die bereits übergangenen Anteile.

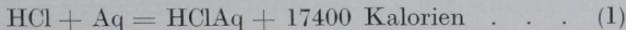
Die gleichen Erscheinungen beobachtet man bei der Destillation der wässrigen Auflösung der anderen Halogenwasserstoffe (vgl. HFl).

Die Auflösung des Chlorwasserstoffes bildet die Salzsäure des Handels; sie ist farblos, ihre Dichte ist größer als die des Wassers; sie erreicht für die bei + 18° gesättigte Lösung 1,2. Konzentrierte Lösungen sind ätzend, aber in genügender Verdünnung ist die Salzsäure nicht giftig.

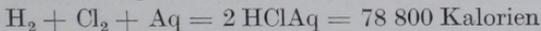
142. Salzsäure ist sehr beständig; sie bildet sich unter beträchtlicher Energieentbindung



Die Auflösung in einer großen Wassermasse macht noch 17400 Kalorien frei



Die Bildung der wässrigen Säure macht also 39400 Kalorien frei



Chlorwasserstoff dissoziiert erst gegen 1500°.

Neben Salpetersäure, Brom- und Jodwasserstoff ist er die stärkste Säure.

Eine Säure HR ist stärker als eine HR', wenn bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen einer Säure HR und eines Salzes MR' mehr Moleküle MR entstehen als MR' zurückbleiben. Das chemische Gleichgewicht wird durch die Gleichung gegeben



wenn  $m > n - m$ , dann ist HR stärker als HR'.

Eine genaue Erklärung der Stärke einer Säure wird später gegeben. Die Stärke einer Säure wechselt auch mit der Konzentration. In Normal-

lösung ist die Chlorwasserstoffsäure zweimal stärker als Schwefelsäure und zwanzigmal stärker als Fluorwasserstoff.

143. Die Salze des Chlorwasserstoffs sind die Chloride; im allgemeinen sehr beständige Körper, nur die Chlorverbindungen des Goldes und Platins werden durch Hitze zersetzt.

Alle Metallchloride sind in Wasser löslich, mit Ausnahme der des Silbers, Quecksilbers und Bleis, das letztere ist in der Kälte wenig löslich, löst sich aber in kochendem Wasser auf. Das Chlorsilber  $\text{AgCl}$  ist ein weißer, sich zusammenballender Niederschlag, der sich am Licht schwärzt; in Salpetersäure ist er unlöslich, in Ammoniak löslich. Er entsteht durch die Einwirkung eines löslichen Silbersalzes auf eine Chloridlösung



Das Quecksilberchlorür  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ist weiß und pulverförmig; unter der Einwirkung des Ammoniaks schwärzt es sich. Das Bleichlorid ist kristallinisch; in kochendem Wasser löst es sich auf, um sich beim Erkalten wieder abzuscheiden.

Man bestimmt die Chloride, indem man sie als Chlorsilber fällt. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. 100 Teile Chlorsilber entsprechen 24,729 Teilen Chlor.

Chlorwasserstoff war bereits den Alchimisten bekannt.

## Bromwasserstoff BrH.

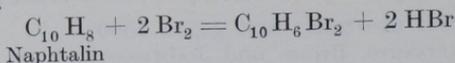
Molekulargewicht 80,34.

144. Bromwasserstoffsäure kann wie Chlorwasserstoffsäure durch direkte Verbindung des Wasserstoffs mit dem Brom erhalten werden, aber dieser Vorgang tritt nur in der Wärme ein; poröses Platin begünstigt ihn.

Bromwasserstoffsäure entsteht auch durch die Einwirkung des Wasserstoffs auf gewisse Bromide, z. B. auf  $\text{CuBr}_2$ .

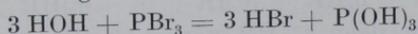
Im gasförmigen Zustand wird sie dargestellt:

1. durch Einwirkung des Broms auf gewisse wasserstoffhaltige Abkömmlinge des Kohlenstoffs, wie Naphtalin, Benzol, Anthrazen.



Der Verlauf der Reaktion ist der gleiche wie der, bei dem durch Einwirkung von Chlor auf  $\text{CH}_4$  Chlorwasserstoff entsteht (vgl. 140). Allerdings geht nur die Hälfte des Broms in Bromwasserstoff über, was dies Verfahren recht kostspielig macht.

2. Durch Einwirkung des Wassers auf Phosphortribromid:



Man läßt Brom auf nassen roten Phosphor tropfen. Das Brom verbindet sich mit dem Phosphor zu Phosphortri-