

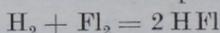
Die Verbindungen der Halogene mit dem Wasserstoff.

Fluorwasserstoff HF1.

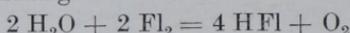
Molekulargewicht 19,89.

129. Fluorwasserstoff kommt in freiem Zustande nicht in der Natur vor. Er kann sich bilden:

1. Durch direkte Vereinigung von Fluor mit Wasserstoff. Diese Einwirkung geht in der Kälte unter Explosion vor sich



2. durch Einwirkung des Fluors auf das Wasser



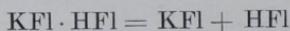
Man kann ihn auch noch durch eine Reihe von Reaktionen darstellen, die zur Gewinnung der 4 Halogenwasserstoffsäuren geeignet sind, und deren Beschreibung am besten bei dem Chlorwasserstoff gegeben wird.

Fluorwasserstoffsäure stellt man dar:

1. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Fluorcalcium



2. Man erhitzt die aus Fluorwasserstoff und Fluorkalium bestehende Additionsverbindung; $\text{KFl}\cdot\text{HF1}$. Diese Methode liefert eine reine, wasserfreie Säure



Da der Fluorwasserstoff alle Silikate und die meisten Metalle angreift, arbeitet man in Blei- oder besser Platingefäßen. Nur dieses Metall eignet sich zur Darstellung der reinen Säure.



Fig. 24.

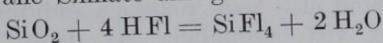
Der Fluorwasserstoff entwickelt sich gasförmig. Man kann ihn kondensieren, indem man ihn durch ein U-Rohr aus Platin hindurchgehen läßt (Fig. 24), das in eine Kälte- oder Wasserlösung eintaucht oder besser ihn in Wasser auflöst, in dem er sehr leicht löslich ist. In jenem Fall erhält man wasserfreie Säure, in diesem eine mehr oder weniger konzentrierte Auflösung.

130. Der wasserfreie Fluorwasserstoff ist zur Winterszeit flüssig, im Sommer ein Gas; er siedet bei $19,5^{\circ}$. Seine Dichte ist 0,988 bei 15° . In Berührung mit feuchter Luft entwickelt er dicke Nebel. Er ist ein sehr gefährlicher Körper, das Einatmen seiner Dämpfe kann den Tod verursachen. Auf der Haut verursacht er bösartige Geschwüre. Die Mehrzahl der organischen Substanzen zerstört er sehr schnell, man muß ihn in Platinflaschen aufbewahren.

In Wasser ist er sehr löslich, die konzentrierten Lösungen rauchen an der Luft; erhitzt man sie, so entweicht erst gasförmige Säure, bis die Konzentration auf 43,2 % gefallen ist. Diese Lösung destilliert homogen bei 110° ; ihre Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $2 \text{HFl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

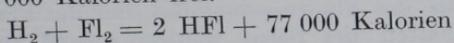
Die Fluorwasserstofflösungen besitzen die ätzenden und giftigen Eigenschaften der reinen Säure, obgleich in geringerem Grade. Man kann sie in Blei- oder Platinflaschen aufbewahren, benutzt aber vorzugsweise solche aus Hartgummi oder Paraffin.

Die wesentliche Eigenschaft des Fluorwasserstoffs ist die, Kieselsäureanhydrid und alle Silikate anzugreifen.

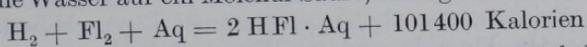


Bei dieser Reaktion wirkt er nicht als Säure, denn keine andere Säure besitzt eine ähnliche Wirkung, sondern kraft der außerordentlich starken Affinität des Fluors zum Silicium. Glas wird unmittelbar angegriffen, durch die gasförmige Säure sowohl wie durch die Auflösungen. Man benutzt diese Eigenschaft zur Glasätzung. Das zu ätzende Stück wird mit einem für den Fluorwasserstoff unangreifbaren Firnis überzogen, in den man den wiederzugebenden Gegenstand einzeichnet, derart, daß das Glas frei liegt. Darauf setzt man das Stück der Einwirkung sei es von Dämpfen oder einer Lösung des Fluorwasserstoffes aus, je nachdem man ein halb oder ganz durchscheinendes Muster haben will. Ist die Ätzung genügend, so wäscht man und entfernt den Firnis.

Der Fluorwasserstoff ist außerordentlich beständig. Von allen Wasserstoffverbindungen ist er diejenige, die bei ihrer Bildung die meiste Wärme frei macht. Die Bildung von 2 Grammolekülen Fluorwasserstoffs macht 77 000 Kalorien frei.

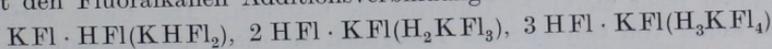


Die Auflösung von jedem Molekül der Säure in einer großen Wassermenge entbindet 12 700 Kalorien; die Bildungswärme von 2 Molekülen von Fluorwasserstoff in Gegenwart einer großen Wassermasse (100 bis 400 Moleküle Wasser auf ein Molekül Säure) beträgt also 101 400 Kalorien.

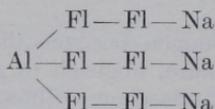


(Wenn bei einer chemischen Umsetzung eine beträchtliche, aber nicht bestimmte Zahl von Molekülen Wassers teilnimmt, stellt man sie durch das Symbol Aq (aqua) dar.)

Der Fluorwasserstoff unterscheidet sich merklich von den anderen Halogenwasserstoffverbindungen. So besitzt er die Eigentümlichkeit, mit den Fluoralkalien Additionsverbindungen zu bilden, wie:



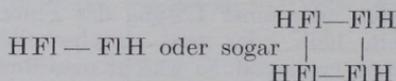
Man kennt keine ähnlichen Verbindungen der anderen Halogenwasserstoffsäuren mit ihren Alkalisalzen. — Das Vorhandensein dieser Körper erklärt sich durch die Tatsache, daß die Fluorwasserstoffsäure ein Molekül hat, das komplexer ist, als es durch die Formel $\text{HF}l$ ausgedrückt wird. Das Fluor setzt noch Ergänzungs-Valenzen (Nebenvalenzen) in Kraft, mit denen es die eigenen Atome verkettet. Es hat sich nachweisen lassen, daß Fluorwasserstoff eine zweibasische Säure der Formel $\text{HF}l\text{—FlH}$ ist. Werden in einem derartigen Molekül die verschiedenen Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzt, so bekommt man Doppelsalze, von denen zahlreiche Beispiele bekannt sind; so der Kryolith



Ist die Ersetzung des Wasserstoffs nur eine teilweise, so entstehen saure Fluoride, wie $\text{KF}l\text{—FlH}$.

Diese Fluoride sind also keine richtigen additionellen Verbindungen (vgl. 113); sie sind viel beständiger als diese, $\text{KF}l\text{—FlH}$ zerfällt nur beim Glühen.

Auch die Dichte des Fluorwasserstoffdampfes beweist gleichermaßen, daß das Gasmolekül durch die Aneinanderlegung mehrerer einfacher Moleküle $\text{HF}l$ gebildet wird. Bei niedriger Temperatur ist diese Dichte erheblich höher als 10 ($\text{H}=1$), der für die Formel $\text{HF}l$ erforderliche Wert. Über 40° zerfallen diese komplexen Verbindungen in einfache Moleküle. In der Nähe des Siedepunktes würde also der Fluorwasserstoff die Strukturformel besitzen:



Wie wir noch später sehen werden, ist bei dem Fluorwasserstoff die saure Funktion weniger ausgeprägt als bei den anderen Halogenwasserstoffen.

131. Die Salze des Fluorwasserstoffes sind die Fluoride.

Die Eigenschaften der Salze werden sowohl durch das Metall wie den salzbildenden Rest bedingt, indem jeder der beiden Bestandteile dem Molekül eine Reihe von Eigenschaften verleiht. Alle Salze derselben Säure werden also Eigenschaften besitzen die von der Anwesenheit des salzbildenden Restes dieser Säure herkommen. So besitzen alle Fluoride eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften.

Die meisten Fluoride sind im Wasser löslich, mit Ausnahme der Fluoride der Erdalkalien, des Bleies und des Magnesiums. Das Fluorsilber ist sehr leicht löslich. Die anderen Halogenwasserstoffsäuren bilden im Gegenteil im Wasser vollständig oder fast unlösliche Silbersalze, während ihre Calcium-, Strontium- und Baryumsalze löslich sind. Man sieht, daß zwischen dem Fluorwasserstoff und seinen Stammverwandten recht merkliche Unterschiede bestehen. Das Fluor entfernt sich weiter von den anderen Halogenen als diese untereinander.

Fügt man eine Calciumsalzlösung zu der Auflösung eines Fluorides, so erhält man einen weißen Niederschlag von Fluorcalcium, der in Wasser- und Essigsäure unlöslich ist.



(Mit Niederschlag bezeichnet man jeden unlöslichen Körper, der sich aus einer Lösung abscheidet.)

Man bestimmt das Fluor in den Fluoriden in Form von Fluorcalcium. Zur Auflösung des Fluorides setzt man einen Überschuß einer Chlorcalciumlösung; das gefällte Fluorcalcium wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet; 100 Teile Fluorcalcium entsprechen 48,853 Teilen Fluor.

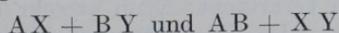
Der Fluorwasserstoff wird zur Glasätzung und zum Beizen des Eisens verwendet. Außerdem ist er ein kräftiges Antiseptikum.

Der Fluorwasserstoff wurde 1717 von Scheele isoliert. Ampère erkannte 1808 darin einen Halogenwasserstoff.

Doppelte Zersetzung.

132. Bei dem Studium des Wassers und des Fluorwasserstoffs wurden mehrere Reaktionen beobachtet, bei denen aus zwei zusammengesetzten Körpern zwei neue entstehen durch gegenseitigen doppelten Austausch ihrer Bestandteile.

Wenn zwei Körper AY und BX zusammentreffen, so liegt das Bestreben zur Bildung des neuen Systems vor:



Bei der theoretischen Erörterung dieses Vorganges sei erst der Fall eines Systems vorausgesetzt, das sich bei unveränderlicher gleich bleibender Temperatur entwickelt und homogen ist, in dem also sämtliche Moleküle sich im gleichen physikalischen Zustande befinden.

Damit der Austausch zwischen den Molekülen vor sich gehen kann, müssen sie alle beweglich sein, oder wenigstens die des einen in Reaktion tretenden Körpers (vgl. 12). Also sei der Fall zweier fester Körper hier nicht betrachtet, da die Einwirkung sich hier auf die wenigen Berührungspunkte beschränkt.

Es sind also nur flüssige und gasförmige Systeme zu betrachten. Damit das System AY + BX sich umwandelt, müssen die zusammensetzenden Moleküle einander treffen und überhaupt einer Umwandlung fähig sein. Die Möglichkeit des Zusammentreffens ist proportional der Konzentration der zur Einwirkung gelangenden Körper (vgl. 107); die Geschwindigkeit der Umwandlung ist also gegeben durch die Gleichung

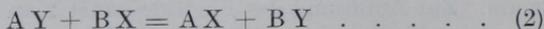
$$v = C_{\text{AY}} \times C_{\text{BX}} \times k \quad \dots \quad (1)$$

k ist eine Konstante, C_{AY} und C_{BX} sind die Konzentrationen von AY und BX. Aber dank der Verwandtschaft von A zu Y und B zu X strebt die umgekehrte Reaktion danach, einzutreten und das ursprüngliche System wieder herzustellen. Die Geschwindigkeit dieser entgegengesetzten Reaktion ist proportional den Konzentrationen C_{AX} und

C_{BY} der Bestandteile AX und BY , die bei der entgegengesetzten Umwandlung entstehen; sie ist

$$v' = k' \cdot C_{AX} \times C_{BY}$$

Zu Beginn des Vorganges ist die Zahl der Moleküle AX und BY äußerst gering, folglich die Wahrscheinlichkeiten einer Begegnung sehr schwach, und die entgegengesetzte Reaktion wird nur ausnahmsweise eintreten. In dem Maße, wie die Umsetzung



fortschreiten wird, muß ihre Geschwindigkeit abnehmen, während die der entgegengesetzten Reaktion zunimmt; es kommt endlich ein Augenblick, in dem beider Geschwindigkeit gleich sein wird; der Zustand des Systemes wird keine Änderung mehr erfahren; er befindet sich im Gleichgewicht. Die Bedingung des Gleichgewichtes lautet:

$$v = v' \text{ oder}$$

$$k \times C_{AY} \times C_{BX} = k' \times C_{AX} \times C_{BY} \quad \dots \quad (3)$$

oder

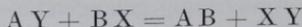
$$\frac{C_{AX} \cdot C_{BY}}{C_{AY} \cdot C_{BX}} = K = \frac{k}{k'} \quad \dots \quad (4)$$

Gleichung (4) sagt uns, daß wenn k sehr klein ist, das Produkt $C_{AX} \cdot C_{BY}$ es auch sein muß; die direkte Umwandlung ist nur geringfügig. Das ist dann der Fall, wenn einer der Körper AY oder BX unter einer Entbindung der Energie sich bildete, die erheblich größer ist als die, die die Bildung aller anderen verursacht: wenn er sehr beständig ist. Ist umgekehrt k sehr groß, also die Beständigkeit eines der Moleküle AY oder BX nur gering, so wird die Konzentration von AX und BY sehr hoch sein; die Reaktion wird vor allem im direkten Sinne verlaufen, die Konzentration von AY und BX wird vernachlässigt werden können.

133. Der Fall der Bildung von AB und XY ist noch nicht erörtert; auf ihn läßt sich dieselbe Überlegung anwenden. Da A und B ebenso wie X und Y ähnliche Elemente oder allgemein ähnliche Radikale sind, so wird auch das Bestreben zu ihrer Vereinigung sehr oft nur schwach sein, d. h. bei der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{C_{AB} \times C_{XY}}{C_{AY} \times C_{BX}} = \frac{k}{k'}$$

für die Reaktion



ist k verschwindend klein, folglich C_{AB} und C_{XY} auch. Die Umwandlung im Sinne der Bildung von AB und XY ist zu vernachlässigen.

Die Gleichgewichtsbedingung ändert sich, wenn der Körper AY an einer Reaktion nicht mit einem, sondern mit mehreren Molekülen teilnimmt. Die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens eines Moleküls BY mit n Molekülen von AY beispielsweise ist proportional

nicht der Konzentration dieses letzteren, sondern seiner nten Potenz (vgl. 107). Die chemische Gleichung wird dann:



und die Gleichgewichtsbedingung wird lauten:

$$\frac{C_{A_n X} \cdot C_{B Y_n}}{C_{AY}^n \cdot C_{BY}} = K$$

Betrachtet man den allgemeinsten Fall von n, n', n'' . . . Molekülen der Körper a, a', a'', die bei der Umwandlung $\nu, \nu', \nu'' \dots$ Moleküle der Körper $\alpha, \alpha', \alpha'' \dots$ bilden, so ist die Gleichgewichtsbedingung durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{C_\alpha^\nu C_{\alpha'}^{\nu'} C_{\alpha''}^{\nu''}}{C_a^n C_{a'}^{n'} C_{a''}^{n''}} = K \dots \dots \dots (5)$$

134. Die chemischen Prozesse sind also in den meisten Fällen unvollständig, da die Umwandlung eines Systems durch eine entgegengesetzte Reaktion begrenzt wird.

Praktisch können wir aber zur vollständigen Umwandlung eines gegebenen Körpers in einen anderen gelangen. Die chemische Umwandlung $n a + n' a' + n'' a'' \dots = \nu \alpha + \nu' \alpha' + \nu'' \alpha'' \dots$ soll der Gleichgewichtsbedingung (5) unterworfen werden. Verstärkt man allmählich die Konzentration von a, so reagieren die Moleküle a', a'' . . auf a und liefern neue Mengen von a', a'' . . , denn der Bedingung (5) muß immer Genüge geleistet werden. Man sieht, daß, wenn C_a unbegrenzt anwächst, C_{a'}, C_{a''} . . unter jede gegebene Grenze sinken werden, denn der Zähler des Bruchs muß einen begrenzten Wert behalten. Für C_a = ∞ werden C_{a'}, C_{a''} usw. gleich Null.

Theoretisch kann man keine unendliche Konzentration erreichen; aber die Erfahrung lehrt, daß wenn die Menge eines der Körper, die an einer reversiblen Reaktion teilnehmen, sehr groß wird, die Umsetzung praktisch vollständig ist, da man die Mengen der nicht umgesetzten Körper mit unseren Hilfsmitteln nicht nachweisen kann.

Daraus leitet sich eine sehr wichtige Regel ab. Man kann eine unvollständige Reaktion zu einer vollständigen machen, indem man einen der dabei beteiligten Körper in großem Überschuß verwendet. Das nennt man Massenwirkung.

135. Bisher wurde nur der Fall homogener Systeme mit beweglichen, gasförmigen oder flüssigen Molekülen betrachtet. Was geht aber vor sich, wenn einer der an der Reaktion beteiligten Körper einen anderen physikalischen Zustand einnimmt? (Heterogenes System.) Kommt einem gasförmigen System gegenüber ein fester oder flüssiger Körper in Betracht, so ist dessen Konzentration konstant; nämlich die seines gesättigten Dampfes, die durch seine Dampftension gemessen wird (vgl. 109). Der Gleichgewichtszustand hängt also nicht mehr von der absoluten Menge der festen oder flüssigen Körper ab, die mit den Gasen reagieren.

Ein gasförmiger Körper bildet sich in einem flüssigen System. Wenn auf Kosten einer Flüssigkeit sich eine gasförmige Verbindung bildet, entweicht sie. Ist der Raum, in dem man arbeitet, geschlossen, so wird die Spannung des Gases immer stärker werden. Nun weiß man, daß die Löslichkeit der Gase mit dem Druck wächst, den sie auf die Oberfläche der Flüssigkeit ausüben. Die Konzentration des in der Flüssigkeit aufgelösten gasförmigen Produktes wird also nicht gleich bleiben; sie wird mit dem Druck des Gases zunehmen, sehr oft ihm proportional sein (Gesetz von Henry und Dalton).

Die Reaktion wird bis zu dem Augenblick vorschreiten, wo der Druck des Gases genügt, um ihm eine molekulare Löslichkeit zu verleihen, die der durch Gleichgewichtsbedingung (5) geforderten Konzentration gleich ist. Kann im Gegenteil das Gas frei entweichen, wenn es einen bestimmten Druck erreicht hat, so wird seine Konzentration konstant bleiben. Der Gleichgewichtszustand wird also von den äußeren Kräften abhängen, die auf das System einwirken und dem Entweichen des Gases Widerstand leisten. Diese äußeren Kräfte bilden also, wie die Konzentration der reagierenden Körper, einen der Faktoren des Gleichgewichts. Wenn das Gas, das an der Erhaltung des Gleichgewichtes beteiligt ist, sich in einem unbegrenzten Raume, also etwa der Atmosphäre, verbreitet, so wird der von ihm ausgeübte Druck praktisch gleich Null sein, seine Konzentration im System gegen Null hin streben.

Daraus folgt, daß das Produkt $k' \times C_a^v \times C_{a'}^{v'} \dots$ auch nach Null strebt, da einer seiner Faktoren außerordentlich klein wird, folglich muß das Produkt $k \times C_a^n \times C_{a'}^{n'} \times C_{a''}^{n''} \dots$ sich ebenso verhalten, die Reaktion wird vollständig. Wir können also eine unvollständige Reaktion in eine vollständige umwandeln, indem wir eines der Reaktionsprodukte durch Verflüchtigung fortschaffen.

Ein fester Körper bildet sich in einem flüssigen System. Seine Konzentration ist alsdann für eine bestimmte Temperatur konstant; sie ist durch seine Löslichkeit gegeben. Ist diese sehr gering, der Körper also praktisch unlöslich, so wird die entsprechende Konzentration auch verschwindend klein sein, das Produkt

$$C_a^v \times C_{a'}^{v'} \times C_{a''}^{v''} \dots \times k'$$

wird einen sehr kleinen Wert annehmen. Ebenso muß es mit $C_a^n \times C_{a'}^{n'} \times C_{a''}^{n''} \dots \times k$ sein. Die Bildung eines unlöslichen oder wenig löslichen Körpers bringt also eine Störung des Gleichgewichtes mit sich im Sinne einer um so vollständigeren Umwandlung, je weniger löslich der Körper ist.

Anmerkung: Kein Körper ist ganz unlöslich, ebensowenig wie keiner gänzlich nichtflüchtig ist. Die Konzentration eines festen Körpers, der sich bildet (niederschlägt), besitzt also immer einen endlichen Wert, kann aber so geringfügig sein, daß wir sie in Rücksicht der Ausbeute vernachlässigen können. Wohl verstanden sind also die eben besprochenen totalen Umsetzungen, sowohl die durch Verflüchtigung eines gasförmigen Körpers, wie die durch Erzeugung eines Niederschlages, nur im praktischen Sinne vollständig; theoretisch besteht nur ein Gleich-

gewicht, auch wenn wir das Vorhandensein aller Bestandteile dieses letzteren nicht nachweisen können.

Vor mehr als einem Jahrhundert hatte Berthollet den Einfluß der Abscheidung oder Verflüchtigung eines der Reaktionsprodukte auf den Verlauf der Reaktion erkannt und danach die folgenden empirischen seinen Namen tragenden Gesetze formuliert:

1. Wenn sich aus mehreren Körpern eine unlösliche Verbindung bilden kann, so entsteht immer diese.
2. Wenn sich aus mehreren Körpern eine flüchtige Verbindung bilden kann, entsteht immer diese.

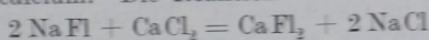
136. Aus diesen theoretischen Überlegungen können einige bereits studierte Reaktionen ihre Erklärung finden.

1. Fluorwasserstoff stellt man nach der Reaktion dar (vgl. 129):



Diese Reaktion würde normal unvollständig sein, aber da der Fluorwasserstoff gasförmig ist und wenig löslich in konzentrierter Schwefelsäure, so muß er entweichen; seine Konzentration bleibt also unter der, die bestehen müßte, wenn das Gleichgewicht erreicht werden sollte: die Umsetzung wird praktisch vollständig. Würde man an Stelle der konzentrierten Schwefelsäure verdünnte verwenden, so würde sich der Fluorwasserstoff im Wasser auflösen; er würde also im Gemisch bleiben, die Ausbeute würde bei weitem keine vollständige sein.

2. Zur Erkennung der Fluoride setzt man ein lösliches Calciumsalz einer Lösung eines Fluorids zu. Es entsteht ein Niederschlag von Fluorcalcium. Die Reaktion



ist vollständig, dank der Unlöslichkeit des CaFl_2 , dessen Löslichkeit immer unter der bleibt, die sie erreichen müßte, um die Reaktion zu beschränken.

3. Bei der Einwirkung des Eisens auf den Wasserdampf wird dieser nie vollständig reduziert. Man hat hier eine reversible Reaktion vor sich



deren Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$C_{\text{Fe}}^3 \times C_{\text{H}_2\text{O}}^4 = k \cdot C_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times C_{\text{H}_2}^4$$

C_{Fe}^3 und $C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ sind konstante Größen, denn Eisen und Eisenoxyduloxyd sind zwei feste Körper, also

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^4}{C_{\text{H}_2}^4} = k' \quad \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}_2}} = \sqrt[4]{k'} = K \text{ (Konstante)}$$

Das Verhältnis der Konzentration des Wasserstoffes und des Wassers kann also eine gewisse Grenze für eine bestimmte Temperatur nicht überschreiten.

137. Der Einfluß der Temperatur auf die chemischen Reaktionen ist verschiedenartig:

1. Eine Erhöhung der Temperatur vergrößert die Schwingungsamplitude der Atome, also ihre Reaktionsfähigkeit, und die Fortbewegungsgeschwindigkeit der Moleküle, also die Möglichkeit ihres Zusammentreffens. Folglich werden, je höher die Temperatur wird, ν und ν' desto größer werden, desto schneller wird das Gleichgewicht erreicht werden; das hatte schon die Erfahrung gezeigt (vgl. 13). Ein Gleichgewichtszustand, der zu seiner Erlangung bei 20° 16 Jahre braucht, wird bei 150° in einigen Tagen erreicht.

Andererseits ist die Temperatur einer der Faktoren des Gleichgewichts, d. h. eine Temperaturänderung bedingt eine Verschiebung des Gleichgewichtes, eine Änderung in der Konzentration der Bestandteile. Das konnte man schon bei dem Studium der Dissoziationsvorgänge feststellen. Der Sinn, in dem diese Änderung vor sich geht, kann dank der Kenntnis eines Fundamentalprinzips vorausgesehen werden, das Le Chatelier folgendermaßen formuliert hat:

Ein im chemischen oder physikalischen Gleichgewicht befindliches System erfährt als Folge jeder Veränderung, die einen der Faktoren des Gleichgewichts betrifft, eine solche Veränderung, die, wenn sie allein vor sich gehen würde, eine Veränderung des betreffenden Faktors im umgekehrten Sinn verursachen würde.

Um die Bedeutung dieses Prinzipes klarzulegen, sei erst seine Anwendung auf einfache Systeme chemischen oder physikalischen Gleichgewichtes gezeigt. Das System Eis und Wasser befindet sich bei 0° im Gleichgewicht. Führen wir ihm Wärme zu, d. h. bestrebt man sich, seine Temperatur zu erhöhen, so schmilzt das Eis. Das Schmelzen des Eises verbraucht nun Wärme, die Änderung des Systems strebt also danach, die Zuführung der Wärme und die Temperaturänderung zu neutralisieren, wobei die Temperatur einer der Faktoren des Gleichgewichts ist.

Der Druck ist ein Gleichgewichtsfaktor des Systems Eis und Wasser. Erhöht man den Druck, so schmilzt ein Teil des Eises (vgl. 102). Dieses Schmelzen verringert das Volumen, wodurch die Zunahme des Druckes aufgehoben werden kann.

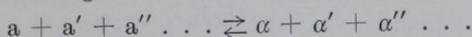
Bei 100° steht das Wasser im Gleichgewicht mit seinem Dampfe, wenn dessen Spannung eine Atmosphäre beträgt; wird das System abgekühlt, so verdichtet sich ein Teil des Dampfes. Diese Verdichtung des Dampfes macht Wärme frei, die danach strebt, die Temperatur auf ihrer ursprünglichen Höhe zu erhalten.

Bei 2500° ist das Wasser teilweise in Wasserstoff und Sauerstoff dissoziiert.

Erniedrigt man die Temperatur des im Gleichgewicht befindlichen Systemes, so bildet sich wieder Wasser, wobei Wärme

frei wird. Wird im Gegenteil die Temperatur erhöht, so nimmt die Zersetzung des Wassers zu. Die Spaltung des Wassers verbraucht Wärme und zielt folglich danach, die Temperatur zu erniedrigen.

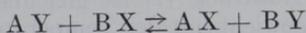
Wird einem im Gleichgewicht befindlichen System



der Bestandteil a im Überschuß zugefügt, so strebt dieser Überschuß danach zu verschwinden, indem er auf die Moleküle a' , a'' usw. einwirkt, um neue Moleküle der Bestandteile α' , $\alpha'' \dots$ zu liefern. Die Konzentration von a , welches ein Faktor des Gleichgewichts ist, ist also bestrebt, konstant zu bleiben.

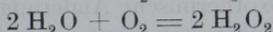
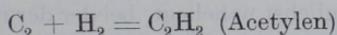
Bei dem gewählten Beispiele — und es handelt sich hier um eine allgemeine Tatsache — wird also ein im Gleichgewicht befindliches System der Sitz einer Reaktion entgegengesetzten Vorzeichens zu der verändernden Einwirkung, die auszugleichen sie bestrebt ist, derart, daß das ganze System einen Zustand einnimmt, der es am wenigsten umändert. Das Prinzip von Le Chatelier ist also nichts anderes als die Ausdehnung des mechanischen Prinzips von Aktion und Reaktion auf chemische und physikalische Gleichgewichte.

138. Die Kenntnis dieses Prinzips sei auf die Untersuchung des Einflusses einer Temperaturveränderung auf ein chemisches Gleichgewicht angewendet. Wenn die Umsetzung



Wärme entwickelt, so wird eine Temperaturerhöhung des im Gleichgewicht befindlichen Systemes ein Zurückdrängen dieser Umsetzung verursachen; eine Temperaturniedrigung wird im Gegenteil eine Vermehrung der Mengen $A X$ und $B Y$ herbeiführen. Exothermische Reaktionen sind also um so vollständiger, je niedriger die Temperatur ist; die umgekehrte Regel trifft zu für die endothermischen Reaktionen. Wiederholt beobachtete man, daß endothermische Verbindungen sich bei hohen Temperaturen bilden und beständig sind. Acetylen C_2H_2 , zu dessen Bildung 58 Kalorien nötig sind, entsteht durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens (3500^0).

Auch Ozon und Wasserstoffsperoxyd entstehen bei sehr hohen Temperaturen (vgl. 116). Bei den Gleichungen



stellen die zweiten Glieder den beständigen Gleichgewichtszustand bei hohen Temperaturen, die ersten den bei niedrigen Temperaturen dar. Es wäre daher ein Irrtum zu glauben, daß endothermische Körper bei niedrigen Temperaturen beständiger sind als bei höheren. Wenn sie sich bei dem Erhitzen schneller zersetzen, so liegt dies nicht daran, daß sie dabei weniger beständig werden, aber eine Temperaturerhöhung beschleunigt die Schnelligkeit der Umsetzung. Diese kann gesteigert

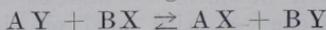
werden durch andere Vorgänge, beispielsweise das Hinzutreten von Katalysatoren (vgl. 86).

Der analytische Ausdruck, der die Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur verknüpft, lautet

$$\frac{\Delta \lg K}{\Delta t} = \frac{-q}{2T^2} \dots \dots \dots (1)$$

$\Delta \lg K$ bedeutet die Änderung des Logarithmus der Gleichgewichtskonstante, die durch die Änderung Δt der Temperatur bestimmt wird, q die bei der Umsetzung frei werdende Wärme und T die absolute Temperatur des Systemes.

Wenn die reversible Umsetzung

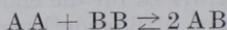


deren Gleichgewichtsbedingung

$$C_{AX} \cdot C_{BY} = K \cdot C_{AY} \cdot C_{BX}$$

ist, Wärme entbindet, d. h. wenn q positiv ist, zeigt die Formel (1), daß $\Delta \lg K$ negativ, während Δt positiv ist, d. h. K nimmt ab, wenn die Temperatur steigt. Die Konzentration der Reaktionsprodukte verringert sich. Ist q negativ, so besitzt die Änderung von K dasselbe Vorzeichen wie Δt ; die Reaktion geht um so weiter, je höher die Temperatur ansteigt.

Anmerkung: Der Ausdruck (1) ist gleichbedeutend mit dem, der das Dissoziationsgleichgewicht mit der Temperatur verknüpft (vgl. 112). Ist für diese das Vorzeichen des zweiten Glieds positiv, so kommt dies daher, weil q darin nicht die bei der Zersetzung entwickelte Wärme, sondern die Bildungswärme der dissoziierbaren Verbindung darstellt. Die direkte Verbindung ist nur ein spezieller Fall der doppelten Umsetzung, nämlich der, bei dem A und X , B und Y gleich sind; die grundlegende Gleichung nimmt dann die Form an



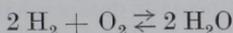
Eine gegebene Temperatur entspricht also einer bestimmten Zusammensetzung eines Systemes, wenn beständiges Gleichgewicht herrschen soll. Ist die Zusammensetzung des Systemes nicht so, wie sie dem Gleichgewicht für die augenblickliche Temperatur entspricht, so ist ein Bestreben zur Änderung vorhanden, sei es daß Wärme abgegeben oder aufgenommen wird, derart, daß die bei der Umsetzung erreichte Temperatur derjenigen möglichst naheliegt, bei der der ursprüngliche Zustand ein solcher des Gleichgewichts wäre.

Erleidet ein System eine exothermische Änderung, so liegt die Ursache dafür darin, daß seine Zusammensetzung nur bei einer höheren Temperatur dem beständigen Gleichgewicht entspricht. Die größte Wärmemenge, die es entbinden kann, muß immer unter derjenigen liegen, die zur Entstehung des seiner Zusammensetzung entsprechenden Gleichgewichts führen würde. Würde diese Gleichgewichtstemperatur überschritten, so würde tatsächlich das System eine Veränderung in umgekehrtem Sinne erfahren, wobei Wärme verbraucht wird. Diese Temperatur könnte aber nicht erreicht werden, da das System bei dem

Erwärmen exothermische Verbindungen entstehen läßt. Daher wird seine Zusammensetzung den Gleichgewichtszustand für um so niedrigere Temperaturen darstellen, je größer der Anteil der gebildeten exothermischen Körper sein wird.

Die höchste Wärmeentwicklung wird also durch die Veränderung herbeigeführt werden, die zum stabilen Gleichgewichtszustand führt, daher strebt auch alles dahin, ihn zu erreichen (vgl. auch später).

Beispielsweise sei der Fall der Wasserbildung aus seinen Elementen betrachtet. Wenn wir Sauerstoff und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringen, schaffen wir ein System, dessen Gleichgewichtszustand nur bei sehr hoher Temperatur möglich ist (über 4000°). Jede Anregung zur Beschleunigung, Katalysator oder Temperaturerhöhung, wird eine Entwicklung des Systems nach dieser Gleichgewichtstemperatur hin herbeiführen. Aber das zum Erreichen dieser letzteren nötige Freiwerden von Wärme kann nur durch die chemische Reaktion geliefert werden, die Wasser erzeugt. Die Zusammensetzung des Systemes wird sich ständig ändern. Nimmt die Menge des Wassers zu, so werden die Gleichgewichtstemperaturen, die den aufeinanderfolgenden Zuständen des Systemes



entsprechen, immer mehr abnehmen und niemals die Temperatur erreicht werden, bei der der Zustand $2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ im Gleichgewicht sein wird.

Andererseits gelangt das System, in dem die chemische Erscheinung vor sich geht, nach längerer oder kürzerer Zeit zur gewöhnlichen Temperatur, bei der Wasser den Zustand des stabilen Gleichgewichts darstellt. Die Rückkehr zur gewöhnlichen Temperatur wird also praktisch die vollständige Umwandlung des Wasserstoffes und des Sauerstoffes in Wasser herbeiführen.

In der größten Zahl der exothermischen untersuchten Vorgänge kann sich das System nicht unbeschränkt lange auf der hohen Temperatur erhalten, bei der seine Bestandteile im Gleichgewicht sein würden; schließlich nimmt es wie in dem eben besprochenen Beispiel die umgebende Temperatur an, d. h. eine im Vergleich zu derjenigen, bei der die reagierenden Körper ein System im Gleichgewicht bilden würden, sehr niedrige Temperatur. — Bei niedrigen Temperaturen sind die exothermischen Körper die beständigsten; von zwei möglichen exothermischen Systemen ist das, dessen Bildungswärme größer ist, auch in der Kälte am beständigsten. Die Entwicklung des Systems im Sinne chemischer Umsetzung führt schließlich zu dem Zustand des bei gewöhnlicher Temperatur beständigsten Gleichgewichts, die Reaktion strebt danach vor sich zu gehen, die die meiste Wärme entwickelt.

Die eben gemachte Überlegung ist nicht absolut einwandfrei; die Temperatur, bei der wir leben, ist zwar schon niedrig, aber noch recht hoch im Verhältnis zum absoluten Nullpunkte. Würden die chemischen Umsetzungen bei dieser oder einer ihr sehr nahen Temperatur vor sich gehen, etwa im Weltenraum, dann würde jedes System zur Bildung der am meisten exothermischen Bestandteile streben.

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.

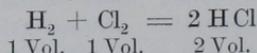
Trotzdem liefert das Prinzip von Berthelot bei der praktischen Betrachtung wertvolle Hinweise für den wahrscheinlichen Sinn der Umwandlung, da die meisten eintretenden chemischen Umwandlungen auf Kosten von Systemen vor sich gehen, die vom Zustand des stabilen Gleichgewichts sehr weit entfernt sind.

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

