



# Experimentalvorlesung

## Hauptgruppenchemie

*Axel Schulz  
Institut für Chemie  
der Universität Rostock  
2015*



# Die Halogenwasserstoffe

## ■ Inhalt

- HF: Darstellung und Eigenschaften
- HCl: Darstellung und Eigenschaften
- HBr: Darstellung und Eigenschaften
- HI: Darstellung und Eigenschaften

Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

<http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>



# Halogenwasserstoffe

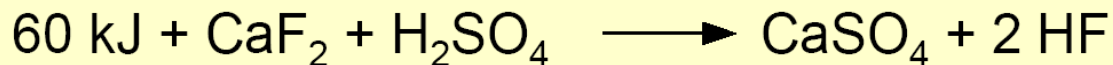
	<b>HF</b>	<b>HCl</b>	<b>HBr</b>	<b>HI</b>
<b>Smp.</b> °C	-83.4	-114.2	-86.9	-50.8
<b>Sdp.</b> °C	+19.5	-85.1	-66.7	-35.4
$\Delta H$ kJ/mol	-271	-92.4	-51.8	-4.73
<b>T<sub>krit</sub></b> °C	+230.2	+51.3	+91.0	+150.5



# Fluorwasserstoff

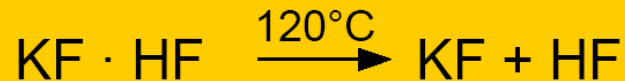
HF ist die technisch wichtigste Fluorverbindung und dient zur Darstellung zahlreicher anorganischer und organischer Fluorverbindungen.

Die Darstellung erfolgt aus Säuren und Flussspat bei Temperaturen von 200 – 250°C:



Eine nachfolgende Destillation liefert Fluorwasserstoff mit einer Reinheit von 99.9%.

Im Labor kann HF durch Erhitzen von sauren Fluoriden dargestellt werden:



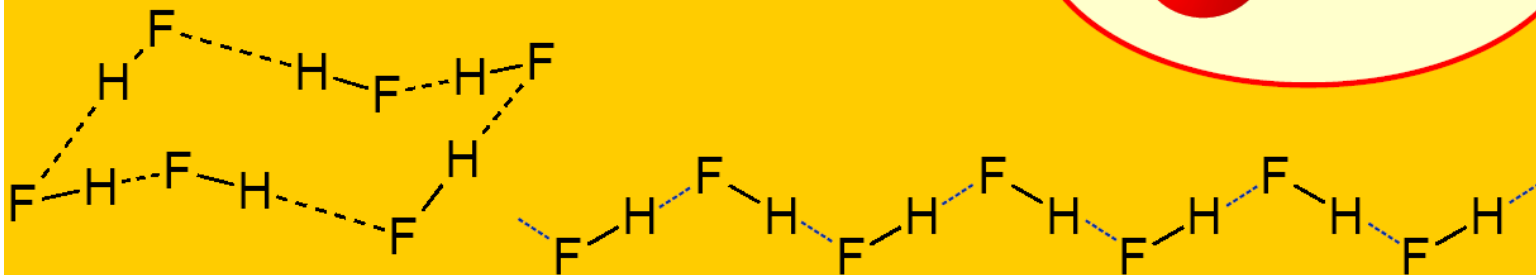
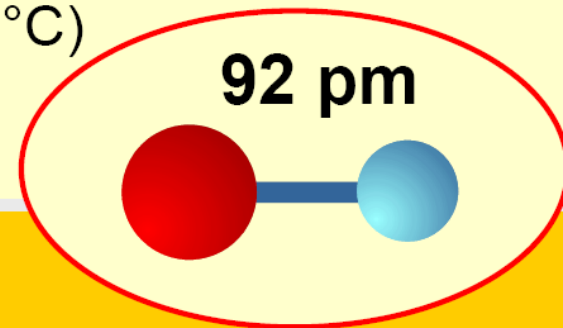


# Physikalische Eigenschaften

Farblose, leicht bewegliche, stechend riechende und an der Luft stark rauchende Flüssigkeit.

Smp.  $-83.36\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d = 1.002\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Sdp.  $19.51\text{ }^{\circ}\text{C}$  !



Fluorwasserstoff bildet starke Wasserstoffbrückenbindungen aus. Er ist in Wasser unbegrenzt löslich. Seine wässrige Lösung wird als Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure bezeichnet.



# Chemische Eigenschaften

Flusssäure ist eine schwache Säure. In einer 0.1 molaren Lösung von HF in Wasser sind nur 8 % der HF-Moleküle dissoziiert:



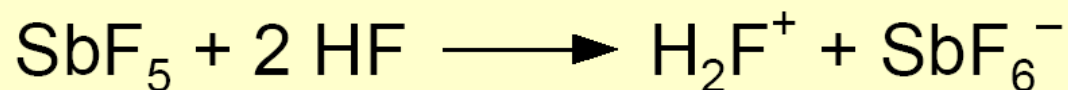
Säure	pK <sub>s</sub>
HI	- 9.3
HBr	- 8.9
HCl	- 6.1
HF	+ 3.2

In Verbindung mit Fluoriden bildet wasserfreier Fluorwasserstoff Supersäuren.



# Supersäuren

Eine Supersäure ist ein System, das durch Kombination einer starken Brönsted- und einer starken Lewis-Säure entsteht und dessen Protonendonator-Stärke größer oder gleich der von 100%-iger Schwefelsäure ist.



„**magic acid**“ kann sogar Verbindungen wie Methan, Formaldehyd oder Ameisensäure protonieren. Sie ist etwa  $10^{10}$  (10 Milliarden !) mal saurer als reine Schwefelsäure:



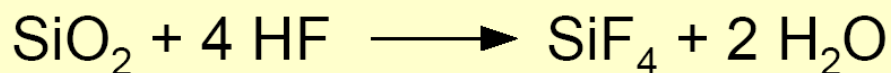


# HF-Ätzen von Gläsern

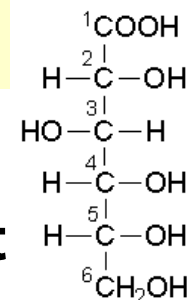
Fluorwasserstoff greift Glas an:



© chemie-master.de



**HF ist ein starkes Kontaktgift**

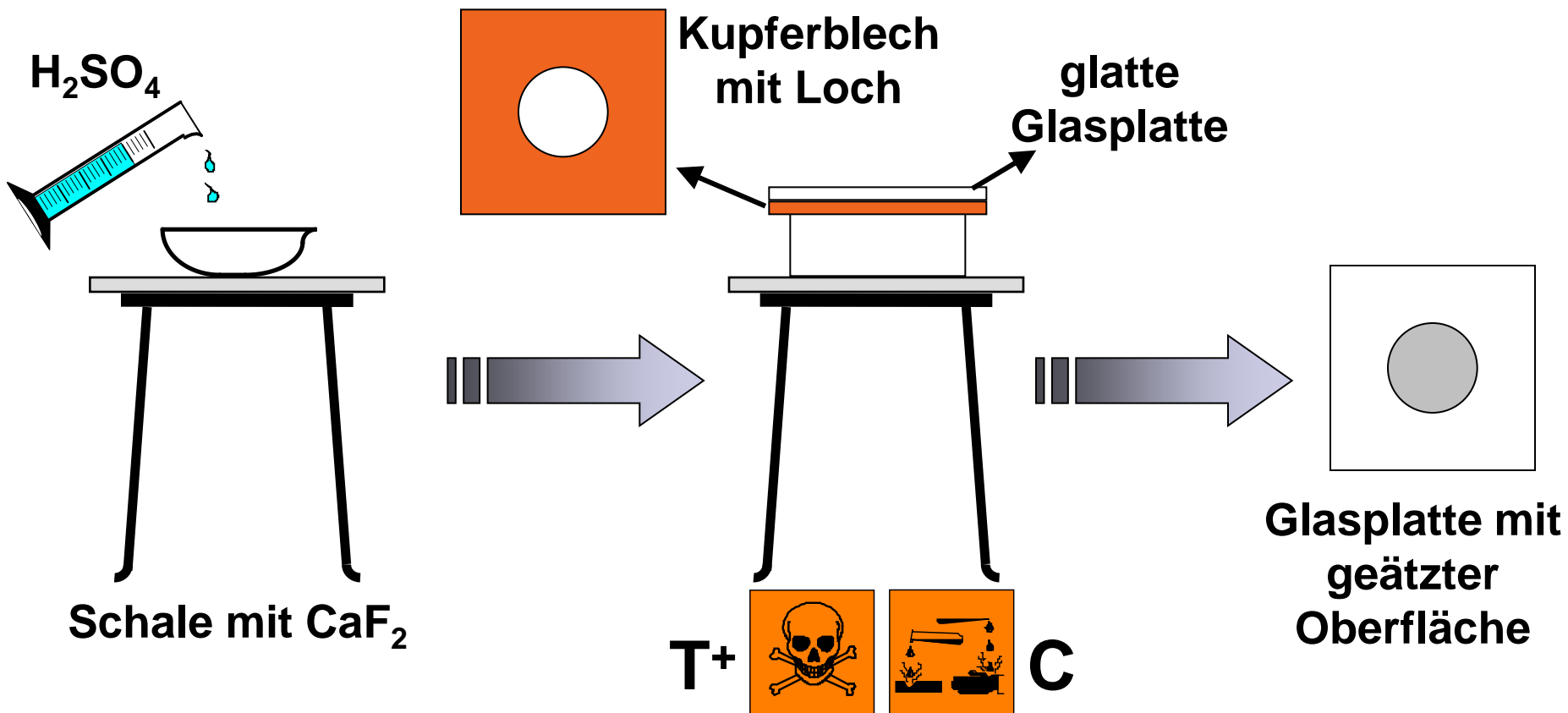


D-Gluconsäure

Sofort benetzte Kleidungsstücke entfernen und die betroffene Stelle mit viel Wasser abwaschen. Anschließend muss die Stelle mit dem Antidot **Calciumglukonat** oder **Präparaten mit hohem Calcium-Anteil** behandelt werden. Bei leichten Verätzungen (stecknadelkopfgroße Spritzer) ist ein kräftiges Einmassieren von Calciumglukonatgel ausreichend, während bei größeren Flächen (größer als kleiner Fingernagel!) die **Stelle mit Calciumglukonatlösung unterspritzt** werden sollte.



# Ätzen mit Flußsäure



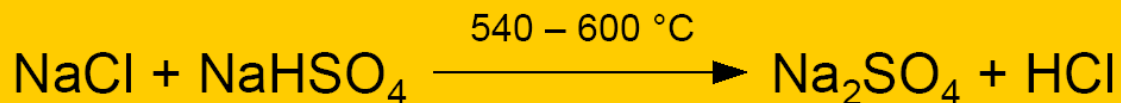
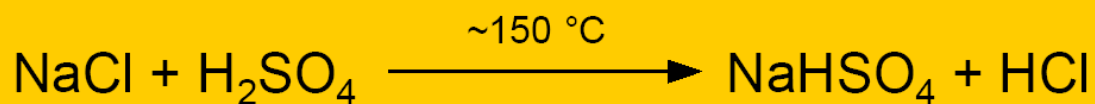


# Darstellung von HCl

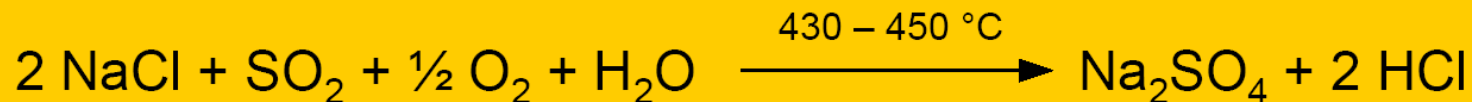
Die Darstellung kann aus **Natriumchlorid** oder aus den **Elementen** erfolgen. Chlorwasserstoff fällt auch bei zahlreichen Produktionsprozessen der organisch-chemischen Industrie als **Nebenprodukt** an.

## *Darstellung aus NaCl*

- nach dem LeBlanc-Verfahren:



- nach dem Hargreaves-Verfahren:

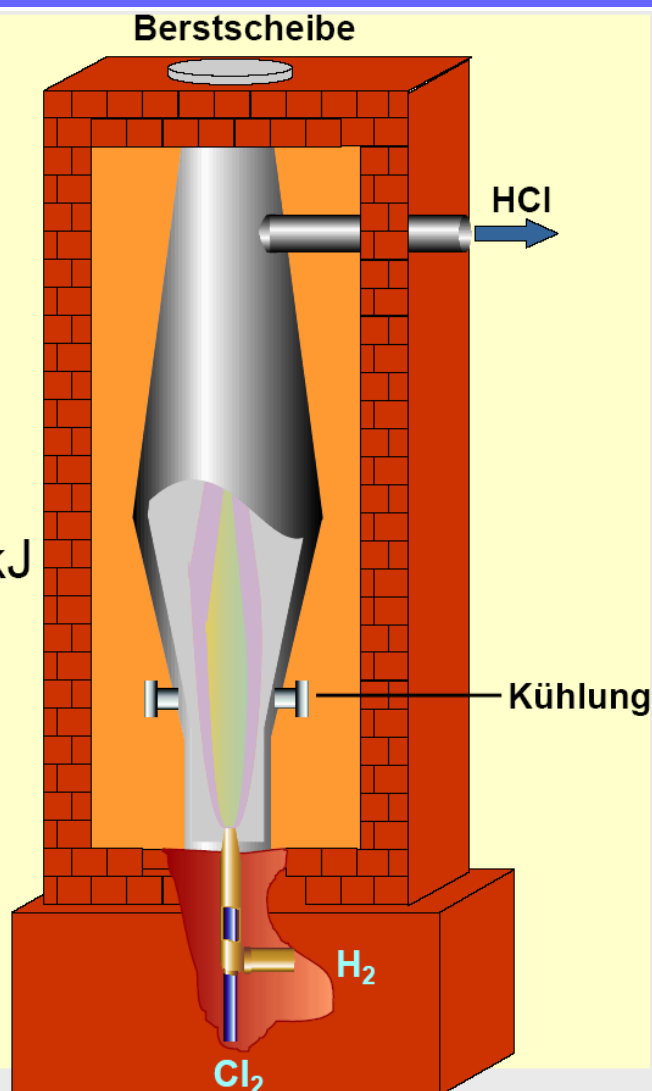
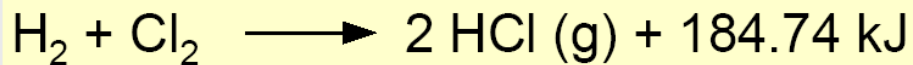




## ...aus den Elementen

### *Darstellung aus den Elementen*

- kontrollierte Verbrennung von Wasserstoff und Chlor





# Chlorwasserstoff

Chlor besitzt eine große Affinität zu Wasserstoff:



Reaktion von Chlor mit Wasserstoff

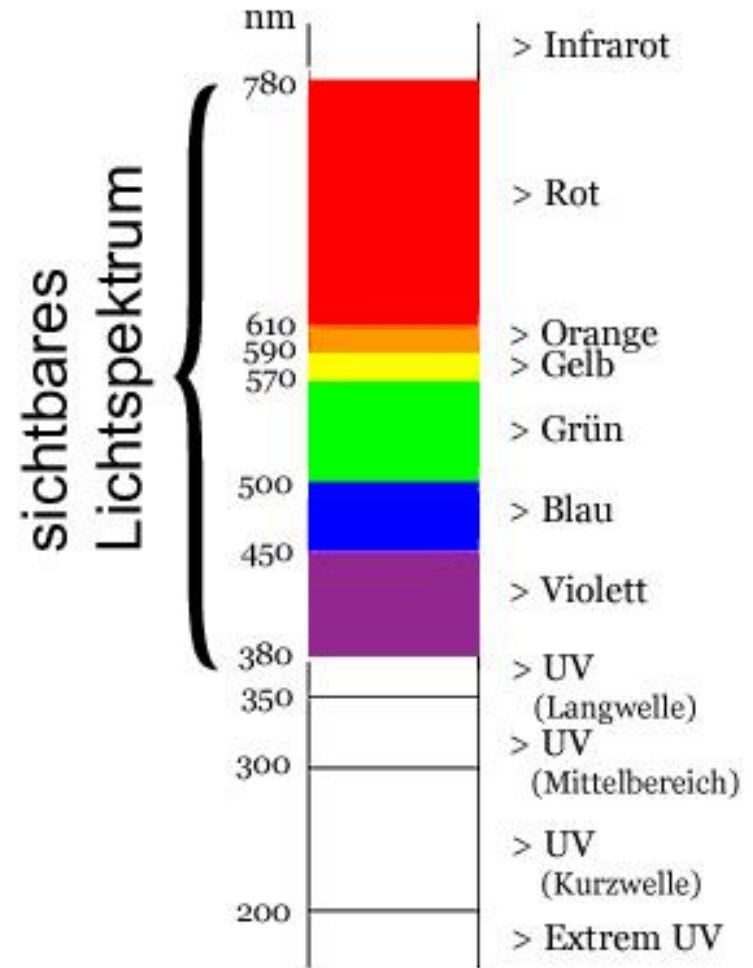
**Knallgas**



# Experiment

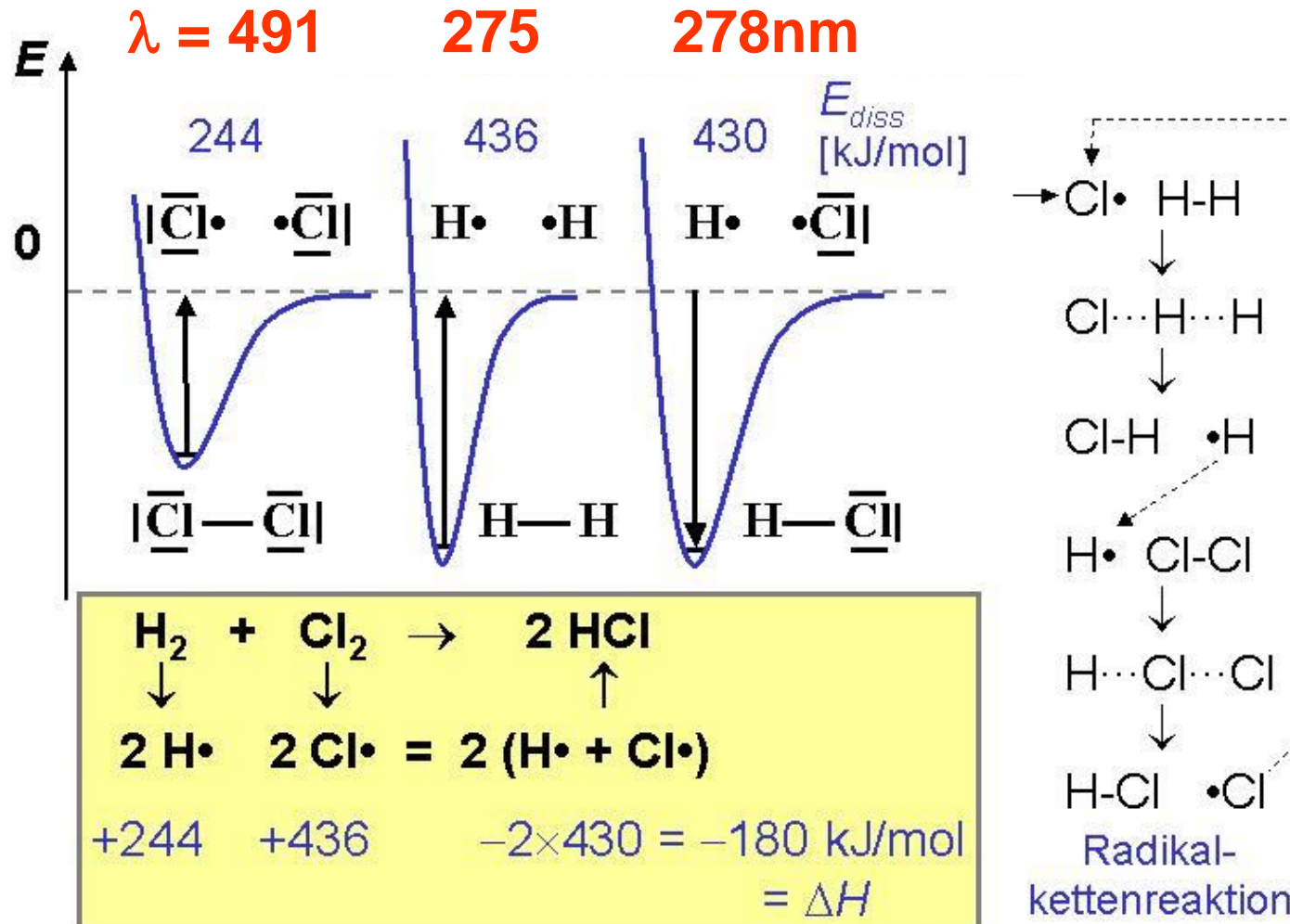
## ■ Fotochemische Blitzreaktion mit Chlorknallgas

Ein Zylinder wird unter Wasser zur Hälfte mit Chlor und zur anderen Hälfte mit Wasserstoff befüllt und mit einer Abdeckplatte verschlossen. Nun wird der Zylinder gewendet, damit sich die Gase homogen mischen. Der Zylinder wird exakt und möglichst nahe vor dem Rundloch des Sicherheitsstativs gestellt. Lampe des bereiteten Elektronenblitzes per Anschlag direkt hinter das Rundloch platzieren und dann den Testknopf am Gerät drücken. (lauter Knall) Das Experiment kann auch mit farbigen Filterglasscheiben durchgeführt werden. **Blaues Licht löst die Knallgasreaktion aus, gelbes Licht nicht.**



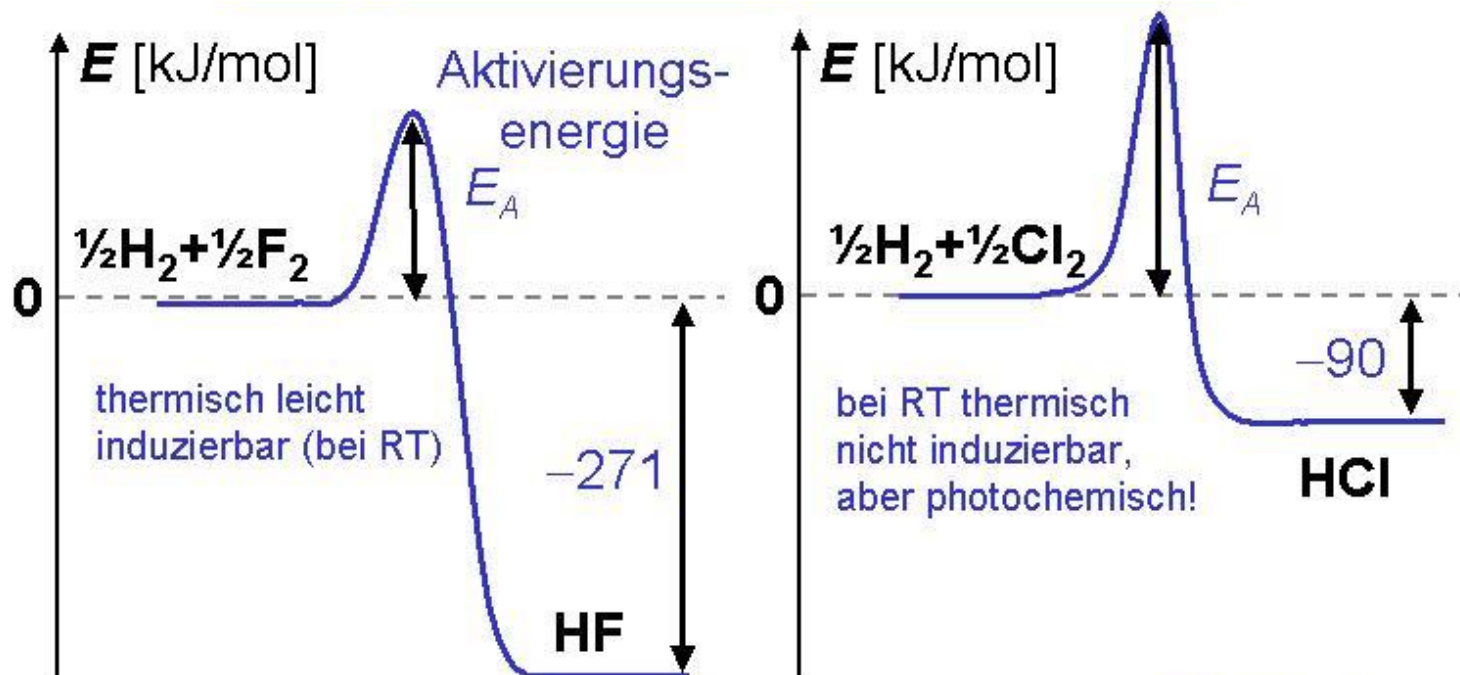


# Bildung von HCl





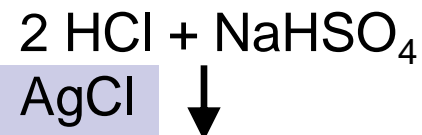
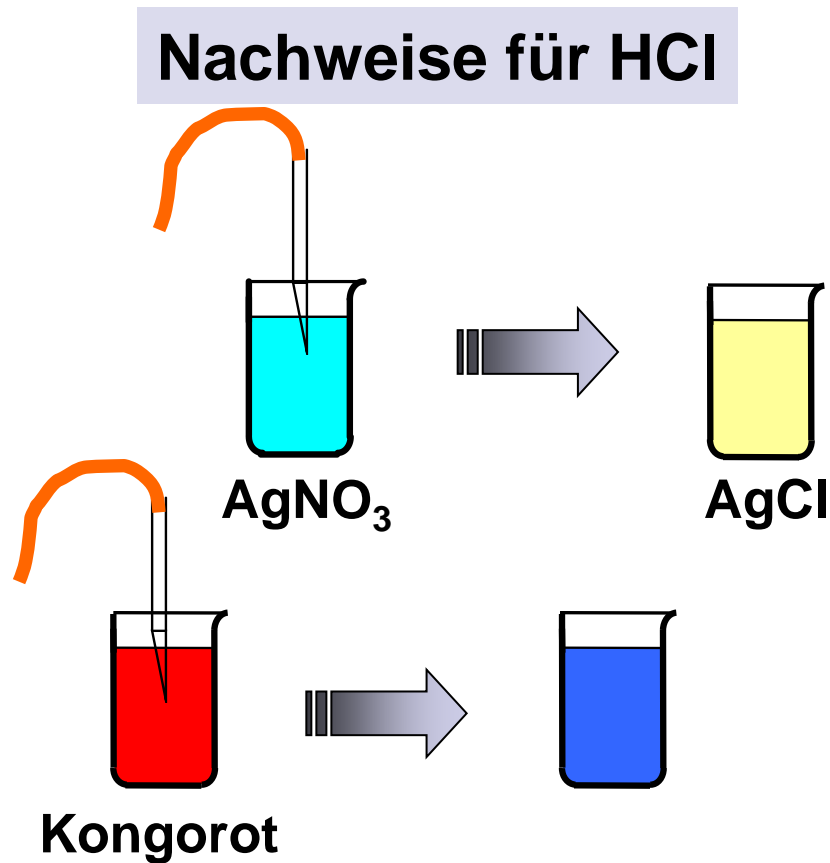
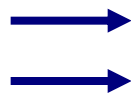
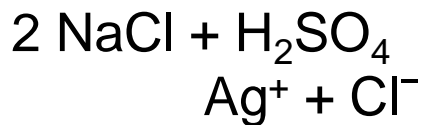
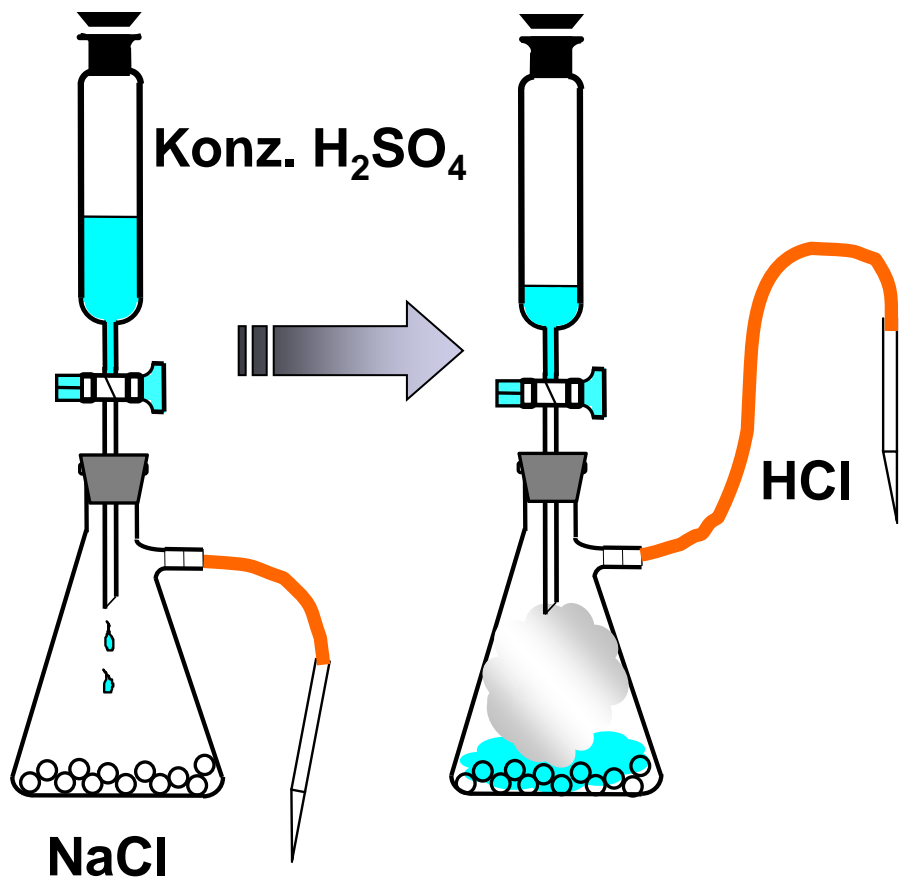
# Vergleich HF und HCl Bildung: Energetik



Standard-Bildungs-enthalpie (298°C, 1 atm)



# ... im Labor

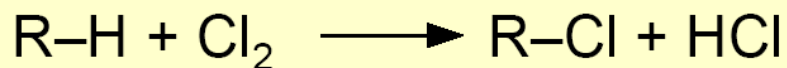




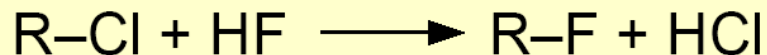
## ...HCl ein häufiges Nebenprodukt

### **Anfall als Nebenprodukt**

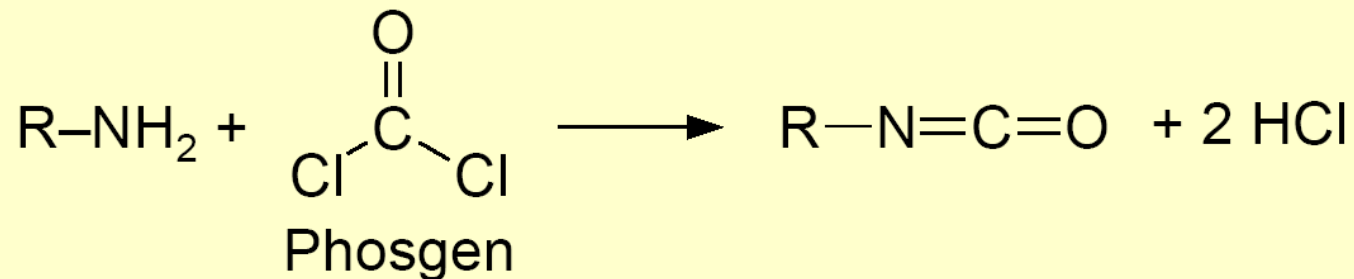
- bei Chlorierungsreaktionen



- bei Substitutionsreaktionen



- bei der Darstellung von Isocyanaten



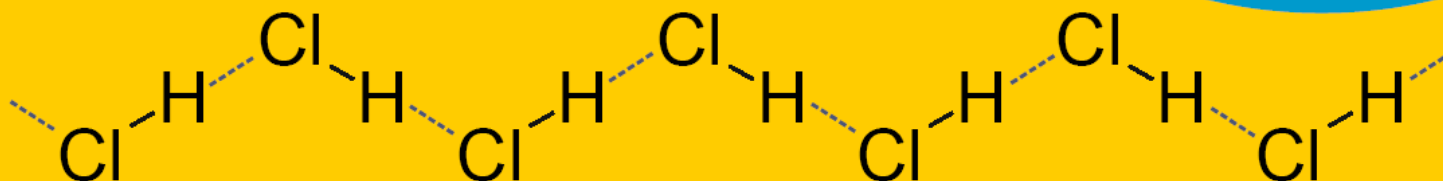
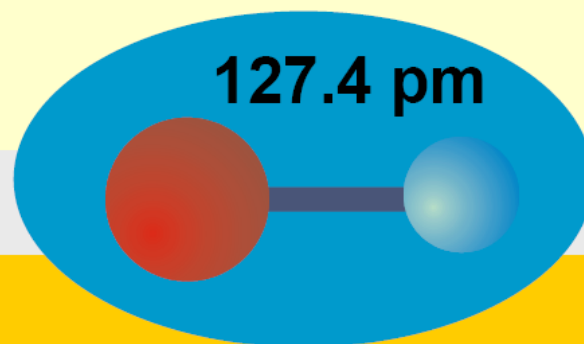


# HCl: Physikalische Eigenschaften

Farbloses Gas mit stechendem Geruch

Smp.  $-114.22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d = 1.187\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ( $-114^{\circ}\text{C}$ )

Sdp.  $-85.05\text{ }^{\circ}\text{C}$



$0^{\circ}\text{C}/1\text{bar}$

Chlorwasserstoff ist sehr gut in Wasser löslich: 1 Liter Wasser löst 507 Liter HCl-Gas  $\Rightarrow$  45.4%-ige Lösung.



## Dichte von HCl-Lösungen

Je verdünnter die Lösung, desto geringer die Dichte:

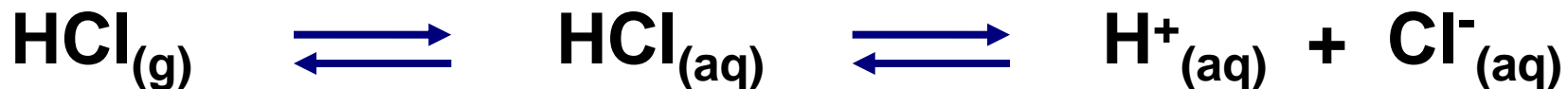
Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	Gewichtsprozent an HCl
1.06	12
1.12	24
1.16	32
1.19	38
1.21	42

Bei 25 °C enthält ein Liter **gesättigte Salzsäure** 825 g HCl (42,7 %).

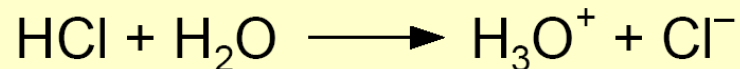
In der Natur: in **Vulkangasen** und in verdünnter Lösung in Kraterseen.  
Im **Magensaft** der Wirbeltiere vor (0,1 bis 0,5 Prozent Massenanteil)



# Salzsäure: Die Reaktion von HCl mit Wasser

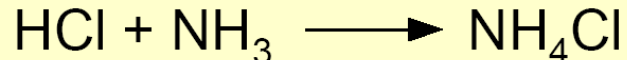


Chlorwasserstoff dissoziiert vollständig in Wasser:



Die resultierende Salzsäure ist eine starke Säure ( $\text{pK}_s = -7$ )

Chlorwasserstoff reagiert auch mit anderen basischen Verbindungen, wie beispielsweise Ammoniak:





# Experiment

- Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{HCl}$



# Redoxverhalten

Chlorwasserstoff besitzt eine geringe Reduktionskraft. Die Oxidation zu Chlor kann nur durch starke Oxidationsmittel erfolgen. Dagegen wird aus HI schon durch Einwirkung von Luftsauerstoff elementares Iod in Freiheit gesetzt.

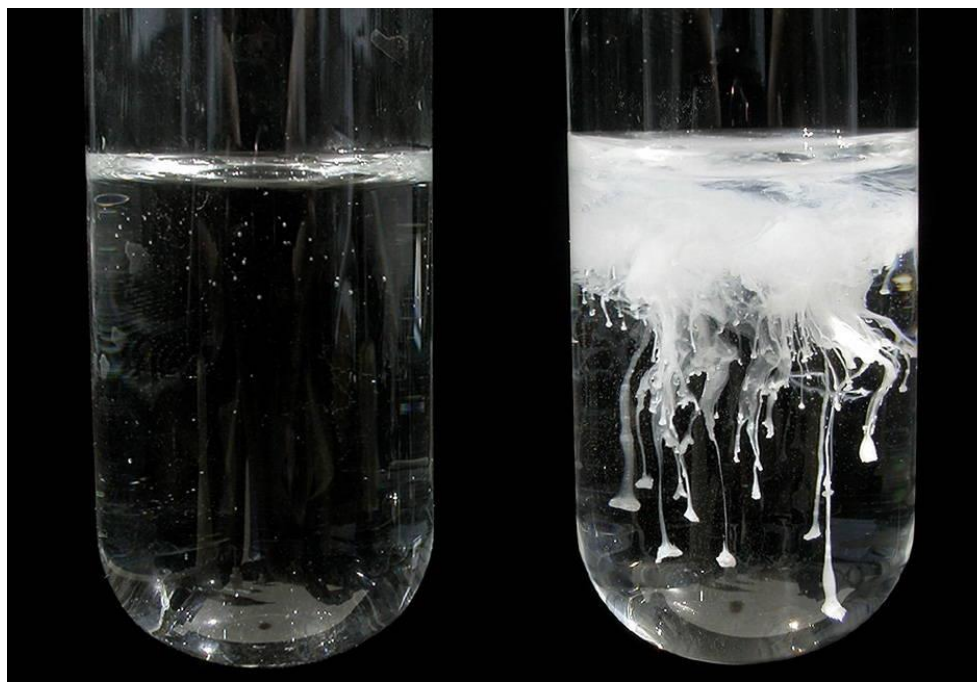
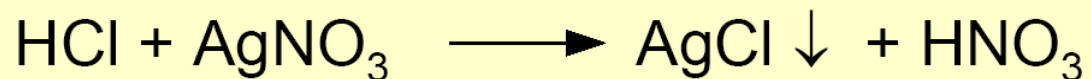
Chlorwasserstoff ist ein sehr gutes Oxidationsmittel und überführt viele Metalle in ihre Chlorid-Salze.





# Chlorid-Nachweis

Chlorid-Anionen lassen sich leicht durch die Reaktion mit Silbernitrat nachweisen:





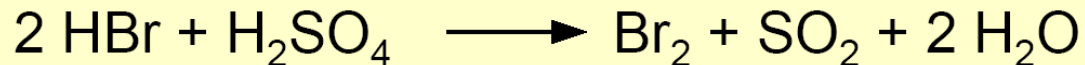
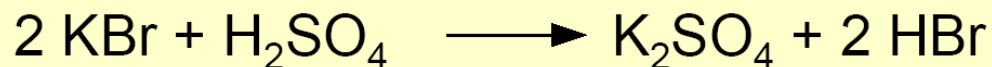
# Experimente

- Fällern von  $\text{AgF}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$

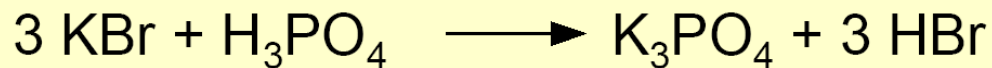


# Bromwasserstoff

Die Darstellung von Bromwasserstoff kann nicht so wie die des Chlorwasserstoffs oder des Fluorwasserstoffs erfolgen, da die Schwefelsäure das gebildete HBr teilweise bis zum Brom oxidiert:



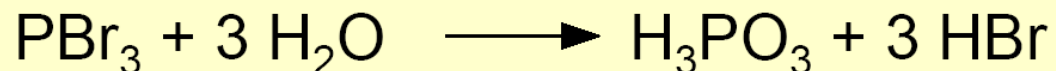
Zur Darstellung müssen daher verdünnte Schwefelsäure oder nicht-oxidierende Säuren verwendet werden:



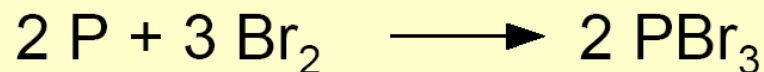


## HBr Darstellung im Labor

Im Labor wird zumeist Wasser als Protonenquelle und ein leichtzersetzliches Bromidsalz verwendet:



Phosphortribromid wird direkt aus den Elementen hergestellt:





# HBr: Physikalische Eigenschaften

Farbloses Gas, kann durch Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden, weitere Abkühlung führt zu farblosen Kristallen.

Smp. – 86.82 °C,  $d = 2.603 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (– 84°C),

Sdp. – 66.73 °C

Bromwasserstoff ist sehr gut löslich in Wasser:

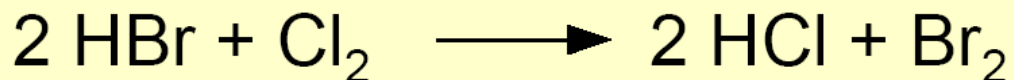
1 Liter Wasser löst bei einer Temperatur von 0 °C 612 Liter (~ 25 mol) Bromwasserstoffgas.



## HBr: Chemische Eigenschaften

Wässrige Lösungen reagieren sauer - Bromwasserstoffsäure.

Chlor setzt aus einer wässrigen Lösung von Bromwasserstoff rotbraune Bromdämpfe frei:



HBr ist ein **stärkeres Reduktionsmittel** als HCl und Chlor ist ein **stärkeres Oxidationsmittel** als Brom.

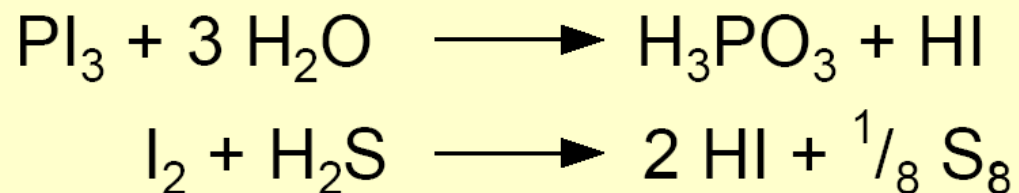
Die Salze des Bromwasserstoffs, die Bromide, sind zumeist gut löslich in Wasser.

Schwerlöslich sind Silberbromid, AgBr, Quecksilber(I)bromid, Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> sowie Bleibromid, PbBr<sub>2</sub>.

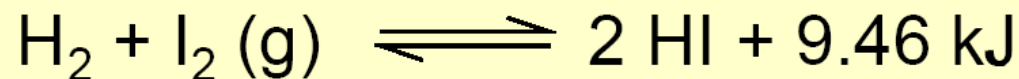


# Iodwasserstoff

Darstellung im Labor:



Technisch erfolgt die Darstellung aus den Elementen:





# HI: Physikalische Eigenschaften

Farbloses, stechend riechendes, giftiges und an der Luft rauchendes Gas.

Sdp. – 35.36 °C, Smp. – 50.80 °C,  $d = 2.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

In Wasser ist Iodwasserstoff sehr gut löslich:

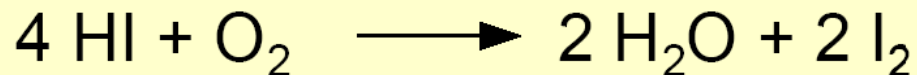
1 Liter Wasser löst bei einer Temperatur von 10 °C 425 Liter (~ 15 mol) HI.



# HI: Chemische Eigenschaften

Unter Luftausschluss ist Iodwasserstoff als Gas und auch in wässriger Lösung beständig.

Bei Einwirkung von Luftsauerstoff erfolgt langsame Oxidation zu Iod:



Beim Erhitzen zersetzt sich Iodwasserstoff in die Elemente.

Auch mit anderen Oxidationsmitteln wie konzentrierter Salpetersäure oder Chlor entsteht Iod:

