

## Fluor.

(Chemisches Zeichen: F. — Atomgewicht: 19.)

Dieses Element ist mit so starken chemischen Affinitäten begabt, dass man es bislang nicht hat isoliren können. Wir kennen es deshalb in freiem Zustande noch nicht. Die chemische Natur seiner Verbindungen berechtigt uns, dasselbe dem Chlor, Brom und Jod anzureihen.

Die Versuche, das Fluor aus seinen Verbindungen frei zu machen, sind hauptsächlich daran gescheitert, dass es uns an passenden Gefässen oder vielmehr an passendem Material dazu fehlt, weil Silber, Gold, Platin, wie auch Glas und Porcellan vom Fluor sofort angegriffen werden.

Sehr bemerkenswerth ist ferner die Thatsache, dass zur Zeit noch keine Sauerstoffverbindung des Fluors, weder eine Fluorsäure noch ein fluorsaures Salz bekannt ist. Ueberhaupt giebt es kein Element, von dem wir so wenige Verbindungen kennen, wie vom Fluor, denn auch nicht mit Chlor, noch mit Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff, überhaupt mit keinem der nicht-metallischen Elemente, ausser Wasserstoff, Silicium und Bor hat das Fluor in chemische Verbindung gebracht werden können.

Im Mineralreich findet sich das Fluor ausschliesslich in Verbindung mit Metallen, besonders mit Calcium, Aluminium und Natrium.

Das Fluorcalcium kommt in Würfeln schön krystallisirt in der Natur vor, und führt als Mineral den Namen Flussspath. Dieses ist

die weitaus am häufigsten vorkommende Fluorverbindung. Mit Aluminium und Natrium zu einem Doppelsalz verbunden von der Zusammensetzung:  $3 \text{NaF} \cdot \text{Al}_2\text{F}_3$ , bildet es den Kryolith, hauptsächlich in Grönland gefunden.

---

### Fluorwasserstoff.

Syn. Fluorwasserstoffsäure, Flusssäure.

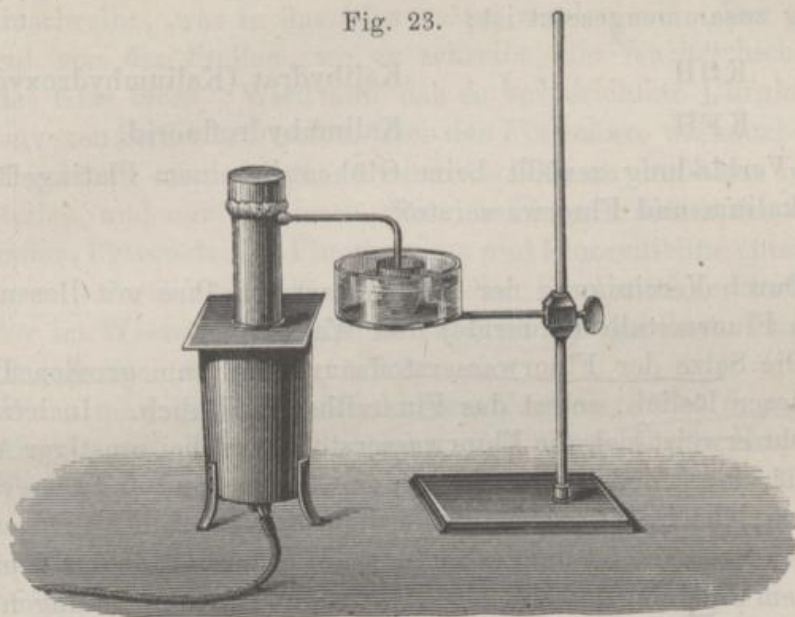
Zusammensetzung: HF. — Das Fluor fungirt in seiner Verbindung mit Wasserstoff wie mit den meisten Metallen als einwerthiges Element. Nur in einzelnen Doppelverbindungen, den sogenannten Doppelfluoriden, scheint es die Rolle des zweiwerthigen Sauerstoffs zu spielen.

Die Fluorwasserstoffsäure ist ein farbloses, an der Luft beträchtlich rauchendes Gas von stark saurem Geruch, durch Kälte zu einer farblosen, ebenfalls rauchenden Flüssigkeit condensirbar, welche schon bei  $19^\circ$  siedet, bei  $-34^\circ$  noch nicht fest wird. Sie ist der Gesundheit schädlich und kann, in grösserer Menge eingeathmet, tödtlich wirken. Das Gas wird, wie das der Chlorwasserstoffsäure, unter Freiwerden von Wärme begierig und in reichlicher Menge von Wasser verschluckt. Wird dasselbe in Wasser unter Abkühlung so lange eingeleitet, bis dieses nichts mehr davon aufzunehmen vermag, so resultirt eine rauchende wässrige Lösung, welche beim Erhitzen reichlich Fluorwasserstoffgas ausgiebt. Der Siedepunkt derselben steigt und bleibt zuletzt bei  $120^\circ$  constant. Die bei dieser Temperatur abdestillirende wässrige Flusssäure enthält noch gegen 36 Procent Fluorwasserstoff gelöst.

Da die Fluorwasserstoffsäure alle kieselensäurehaltigen Verbindungen unter Erzeugung von Fluorsilicium zersetzt, so kann sie in Gefässen von Glas oder Porcellan nicht dargestellt werden. Am Besten eignen sich hierzu Gefässe von Platin, welches Metall von Fluorwasserstoff gar nicht, oder von Blei, welches davon wenig angegriffen wird. Zweckentsprechend verwendet man zur Erzeugung des

Fluorwasserstoffgases ein Gefäss von Blei, und zum Fortleiten desselben eine in jenes luftdicht eingefügte Gasleitungsröhre von Platin, zum Auffangen des Gases in Wasser gleichfalls ein Platingefäss (Fig. 23).

Fig. 23.



Das als Retorte dienende Gefäss ist ein Bleicylinder mit starkem, gleich einer Kappe übergreifendem Bleideckel, und mit seitlicher Durchbohrung zur Aufnahme des gebogenen Platinrohrs, welches mit Gyps so einzukitten ist, dass es etwa 2 cm in das Innere des Cylinders hineinragt. — In dem Cylinder wird fein gepulverter kieselsäurefreier Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure zum dünnen Brei angerührt, dann der Bleideckel mit Gyps aufge kittet, und schliesslich eben so das Platinrohr luftdicht eingefügt. Nachdem der Gyps erhärtet ist, wird der Cylinder, von einem Eisenblech getragen, auf einem Gasofen gelinde erhitzt. Der halb mit Wasser gefüllte Platintiegel, in welchen die Platinröhre so weit hinabreicht, dass die Mündung derselben eben die Oberfläche des Wassers berührt, dient zur Absorption des Fluorwasserstoffgases, und das den Tiegel umgebende Wasser oder Eis zum Abkühlen.

Man kann mit Hülfe dieses einfachen Apparates sich jederzeit und schnell concentrirte wässrige Fluorwasserstoffsäure bereiten. — Zur Darstellung chemisch reinen, absolut trocknen

Fluorwasserstoffgases verwendet man die, durch Uebergiessen von Fluorkalium mit Flusssäure entstehende Verbindung von der Zusammensetzung  $KF_2H$ , welche, wenn darin, wie wahrscheinlich, das Fluor als zweiwerthiges Element fungirt, dem Kalihydrat analog zusammengesetzt ist:

$\overset{K}{K}OH$  . . . . . Kalihydrat (Kaliumhydroxyd)

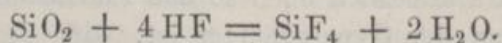
$\overset{K}{K}FH$  . . . . . Kaliumhydrofluorid.

Diese Verbindung zerfällt beim Glühen in einem Platingefäss in Fluorkalium und Fluorwasserstoff.

Durch Vereinigung der Fluorwasserstoffsäure mit Basen entstehen Fluormetalle (Fluoride) und Wasser.

Die Salze der Fluorwasserstoffsäure sind zum grossen Theile in Wasser löslich, selbst das Fluorsilber ist löslich. In letzterer Hinsicht erweist sich die Fluorwasserstoffsäure, bei sonstiger Aehnlichkeit, verschieden von der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, welche in Silberlösung unlösliche Silberverbindungen erzeugen. Andererseits ist die Verbindung des Fluors grade mit dem Metall, dem Calcium, dessen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen sich durch grosse Löslichkeit auszeichnen, ganz unlöslich in Wasser.

Eine hervorragende Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure, wodurch sie sich wiederum von den Wasserstoffsäuren der andern Haloide unterscheidet, ist ihre zersetzende Wirkung auf Kieselsäure und kieselsaure Verbindungen. Keine andere Säure, selbst nicht Schwefelsäure und Phosphorsäure, greift die Kieselsäure an, nur die Fluorwasserstoffsäure löst dieselbe unter Bildung von Fluorsiliciumgas und Wasser:



Ist die Kieselsäure an Basen gebunden, wie in dem Glase an Kalk und Natron, so erzeugt die Fluorwasserstoffsäure bei der Einwirkung auf diese Verbindungen zugleich die entsprechenden Fluormetalle.

Von dieser Eigenschaft machen wir Gebrauch, nicht nur die Fluorwasserstoffsäure nachzuweisen, sondern auch Glas zu ätzen, z. B. mit Eintheilungen zu versehen. Man erreicht beide Zwecke leicht auf folgende Weise. Fluorcalcium oder die auf Fluor zu prüfende Substanz wird, fein gepulvert, in einem offenen Platin-

tiegel mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so dass die gebildete Fluorwasserstoffsäure entweicht. Ein Glas, z. B. Uhrglas, wird auf der convexen Seite mit einer dünnen Wachsschicht überzogen, in welche man nach dem Erkalten mit einem spitzen Griffel das einschreibt, was in das Glas geätzt werden soll. Der Griffel entfernt von den Stellen, wo er schreibt, die Wachsschicht und legt das Glas bloss. Wird nun das so vorgerichtete Uhrglas mit der convexen Seite nach unten, über den Flusssäure aushauchenden Tiegel gehängt oder gelegt, so wird das Glas an den bloss liegenden Stellen, und nur an diesen, von den Flusssäuredämpfen corrodirt, indem Fluornatrium, Fluorcalcium und Fluorsilicium entstehen. Letzteres entweicht als Gas, und das Fluornatrium löst sich nachher im Wasser, von welchem zugleich das gebildete Fluorcalcium mechanisch fortgeführt wird.

Wenn man das Glas, nach kurzem Verweilen über dem Flusssäuretiegel, mit Wasser abwäscht, und dann durch Erwärmen die Wachsschicht davon entfernt, so kommen die Schriftzüge in feinsten Nüancirung deutlich zu Tage, in Folge des Contrastes der durch Aetzung matten und vertieften Stellen des Glases gegen das übrige nicht angegriffene spiegelnde Glas.

Zur Hervorbringung feiner gleichmässiger Aetzung, z. B. von Theilstrichen auf Glasröhren, eignet sich am Besten die käufliche wässrige, schwach rauchende Fluorwasserstoffsäure, welche man mit einem Pinsel über die bloss gelegten Stellen des mit Wachs übergezogenen Gefässes streicht.

Die Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure, das Glas zu ätzen, hat vor zweihundert Jahren Schwankhard in Nürnberg zuerst beobachtet, in so fern ihm bekannt war, dass das Gemenge von Flussspath und Schwefelsäure das Glas corrodirt. Erst einhundert Jahre später erkannte der Entdecker des Sauerstoffs und Chlors, Scheele, dass diese Eigenschaft einem aus jener Mischung sich entwickelnden Gase zukommt, welches zu Anfang dieses Jahrhunderts Ampère als Fluorwasserstoffsäure erkannte.

Wie Wachs, wird auch Guttapercha von Flusssäure weder angegriffen noch gelöst, was man benutzt, um die wässrige Flusssäure, in Flaschen von Guttapercha, mit Stopfen aus demselben Material versehen, aufzubewahren und auch zu versenden.

## Elemente der Schwefelgruppe.

Zu dieser zählen, ausser dem Schwefel, das Selen und Tellur, welche zusammen eine Triade bilden im Sinne des S. 79 über Triaden Gesagten. Alle drei sind feste, krystallinische Körper, schmelz- und sublimirbar, auch brennbar. Das Selen und Tellur sind äusserlich von dem Schwefel dadurch verschieden, dass sie Metallglanz besitzen, welcher diesem abgeht. — Hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften und ihrer chemischen Natur erregen sie unser Interesse in besonders hohem Grade dadurch, dass sie zweierlei Rollen spielen. Auf der einen Seite schliessen sie sich so eng dem Sauerstoff an, dass sie ihn in seinen Verbindungen theilweise oder ganz zu vertreten vermögen, auf der anderen Seite können sie mit dem Sauerstoff selbst in chemische Vereinigung treten; sie gehen damit Verbindungen ein von meist sauren Eigenschaften, und nehmen darin zum Sauerstoff eine ähnliche Stellung ein, wie der Phosphor in den Phosphorsäuren und das Arsen in den Arsensäuren.

Ueberall da, wo sie die Rolle des Sauerstoffs spielen, fungiren sie gleich diesem als zweiwerthige Elemente, aber in ihren Verbindungen mit Sauerstoff bieten sie diesem vier oder sechs Angriffspunkte zur Befriedigung ihrer Sättigungscapacität dar, fungiren also als vier- und sechswerthige Elemente.

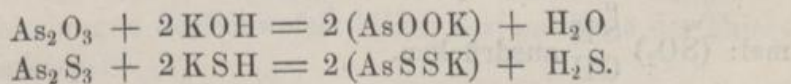
Wenn der Schwefel, welcher hier als Repräsentant der ganzen Gruppe gelten möge, als zweiwerthiges Element, gleich dem Sauerstoff, in chemische Reaction tritt, so resultiren Verbindungen,

die Sulfide, welche unverkennbare chemische Aehnlichkeit mit den correspondirenden Oxyden besitzen.

Dem Wasser . . . . .	H <sub>2</sub> O entspricht
der Schwefelwasserstoff . .	H <sub>2</sub> S,
der arsenigen Säure . . .	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> entspricht
das Arsensulfid . . . . .	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ,
dem Kaliumoxydhydrat . .	KOH entspricht
das Kaliumsulfhydrat . .	KSH,
dem Kupferoxyd . . . . .	CuO entspricht
das Schwefelkupfer . . .	CuS.

Wasser und Schwefelwasserstoff, sowie die arsenige Säure und das Arsensulfid sind Säuren, das Kaliumoxydhydrat und Kaliumsulfhydrat, sowie das Kupferoxyd und Schwefelkupfer sind Basen.

Wie durch Vereinigung von Kaliumoxydhydrat mit arseniger Säure arsenigsaures Kali entsteht, so verbinden sich in gleicher Weise die correspondirenden Schwefelverbindungen, nämlich Kaliumsulfhydrat und Arsensulfid zu einem Sulfosalz, dem Schwefelarsenkalium:



Wie ferner arsenige Säure und Kupferoxyd sich zu arsenigsaurem Kupferoxyd vereinigen, so verbinden sich die entsprechenden Schwefelverbindungen, das Arsensulfid und Schwefelkupfer, zu Arsensulfid-Kupfer, welches als arsenigsaures Kupferoxyd aufgefasst werden kann, worin statt Sauerstoff Schwefel enthalten ist.

Ein ganz anderes Gesicht zeigen die Elemente der Schwefelgruppe, wenn sie in Verbindung mit Sauerstoff als vier- und sechswerthige Elemente fungiren, und die Radicale von Sauerstoffsäuren bilden. In den Verbindungen des zweiwerthigen Schwefels ist dieser durchweg durch Sauerstoff substituierbar und umgekehrt, in den Verbindungen, welche der vier- und sechswerthige Schwefel eingeht, ist eine Vertretung desselben durch Sauerstoff unmöglich, schon deshalb, weil das Sauerstoffatom, so weit unsere Erfahrung reicht, nur zwei, aber weder vier noch gar sechs Angriffs-

punkte für die chemische Verwandtschaft anderer Elemente besitzt. Wohl können wir uns denken, dass eine der schwefligen Säure  $\overset{\text{III}}{\text{S}}\text{O}_2$  entsprechende Sulfoverbindung existirt, in welcher die Sauerstoffatome durch eben so viele Atome des zweiwerthigen Schwefels ersetzt sind, also eine Verbindung von der Zusammensetzung:  $\overset{\text{III}}{\text{S}}\overset{\text{II}}{\text{S}}_2$ , und wahrscheinlich ist der Schwefel, welcher durch Zersetzung von schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff entsteht ( $\overset{\text{III}}{\text{S}}\text{O}_2 + 2\overset{\text{II}}{\text{H}}_2\overset{\text{II}}{\text{S}} = \overset{\text{III}}{\text{S}}\overset{\text{II}}{\text{S}}_2 + 2\overset{\text{II}}{\text{H}}_2\text{O}$ ), eine solche Verbindung; dagegen erscheint die Annahme einer der schwefligen Säure analogen Verbindung, welche ein Atom Sauerstoff an Stelle des vierwerthigen Schwefelatoms enthält, also der Verbindung  $\overset{\text{III}}{\text{O}}\text{O}_2$  unstatthaft; das Ozon:  $\text{O}_3$  ist wohl nicht als solche Verbindung aufzufassen.

Dass Vertretung des zweiwerthigen Sauerstoffs in den Sauerstoffverbindungen des Schwefels nicht nur möglich ist, sondern auch wirklich vorkommt, beweist die Zusammensetzung der Thiochwefelsäure. Dieselbe ist nichts anders, als Schwefelsäure:  $(\text{SO}_2) \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , in welcher ein Atom zweiwerthiger Schwefel die Stelle von einem der beiden mit Wasserstoff verbundenen extraradikalen Sauerstoffatome vertritt, was wir symbolisch durch die Formel:  $(\overset{\text{VI}}{\text{S}}\text{O}_2) \begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$  ausdrücken.

Was in dieser Beziehung vom Schwefel gilt, findet naturgemäss auch auf das Selen und Tellur Anwendung,

In dem Maasse, wie der Schwefel in der Natur sehr verbreitet ist, kommen Selen und Tellur, zum Theil als Begleiter des Schwefels, selten vor, und das ist vornehmlich der Grund, weshalb die Verbindungen derselben bei weitem nicht so vielseitig und erschöpfend untersucht sind, wie die des Schwefels.