

F l u o r.

Symbol Fl. Aeq. 19.

Bis vor Kurzem waren die Eigenschaften des Fluors kaum gekannt, da alle Versuche es zu isoliren, so gut wie erfolglos blieben, und nur so viel ergaben, dass es ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiger Körper sei, welcher Metalle und Glas heftig angreife. Auch heute fehlt noch eine Controle der jüngst von Prat über das Fluor und seine Darstellung gemachten Angaben, so dass wir dieselben nur mit allem Vorbehalt hier wiedergeben.

Nach Prat erhält man das Fluor im freien Zustande durch Einwirkung gewisser Verbindungen desselben mit Chlor, Brom oder Jod auf metallisches Silber in Apparaten, welche völlig trocken sein müssen, da bei der Anwesenheit der geringsten Spur von Feuchtigkeit das Fluor sofort das Wasser zersetzt und Flusssäure bildet.

Prat beschreibt das Fluor als ein farbloses eigenthümlich riechendes Gas, welches die Nasenschleimhaut, nicht aber die Athemwerkzeuge angreife. An feuchter Luft verbreite es weisse Nebel, es sei schwerer wie atmosphärische Luft, unterhalte die Verbrennung der Körper nicht, und entfärbe Indigolösung und organische Farbstoffe überhaupt, indem es ihnen Wasserstoff entziehe. Auf Chlor und Sauerstoff scheine das Fluor auf directem Wege nicht einzuwirken, wohl aber habe es eine eminente Verwandtschaft zum Wasserstoff; es verbinde sich direct damit in zerstreutem Tageslichte, und zersetze das Wasser sehr energisch bei gewöhnlicher Temperatur; auch die übrigen Wasserstoffsäuren zersetze es, indem es sich mit dem Wasserstoff zu Fluorwasserstoffsäure vereinige, und die Salzbildner in Freiheit setze. Das Fluor greife die meisten Metalle an, unter den edlen namentlich Quecksilber und Silber, verbinde sich direct mit Silicium und Bor, greife aber weder freie Kieselerde noch Silicate an, wenn dieselben vollkommen und wasserfrei trocken sind; es könne daher in trockenen Glasgefässen aufbewahrt werden; so wie dieselben aber die geringste Spur von Feuchtigkeit enthalten, so bilde sich sofort Flusssäure, die sich mit der im Glase enthaltenen Kieselerde in Fluorsilicium und Wasser umsetze.

Aus diesem Verhalten des Fluors würde es sich erklären, dass alle früheren Beobachter, welche für Ausschluss des Wassers nicht genügend Sorge trugen, gefunden zu haben meinten, Glas werde von Fluor angegriffen.

Verbindungen des Fluors.

Verbindungen
des Fluors.

Das Fluor scheint zum Wasserstoff und zu den Metallen die stärkste Affinität zu besitzen und verhält sich hierin analog dem Chlor, Brom und Jod. Auch mit Chlor, Brom und Jod, mit Bor und Silicium verbindet es sich, dagegen ist keine Sauerstoffverbindungen des Fluors bekannt. Die übrigen noch ungenügend studirten Verbindungen mit Chlor, Brom und

Jod sind insofern von Interesse, als sie wenn die Angaben Prat's richtig sind, den Ausgangspunkt für die Gewinnung des reinen Fluors bilden. Sie sollen sich mit Silber in Chlor-, Brom- und Jodsilber, und freies Fluor umsetzen. Wir werden hier nur die Verbindung dieses Elementes mit Wasserstoff näher ins Auge fassen.

Eine Sauerstoffverbindung des Fluors ist nicht bekannt.

Fluorwasserstoff.

Syn. Flusssäure, Fluorwasserstoffsäure.

Formel HFl. Proc. Zusammensetzung: Fluor 95,05; Wasserstoff 4,95.
Specif. Gewicht 1,061 (Wasser = 1).

Die Fluorwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches sich durch starke Abkühlung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet, an der Luft, indem sie den Wasserdampf derselben verdichtet, dicke weisse Dämpfe ausstösst, und mit einer sehr geringen Menge Wasser schon eine farblose, an der Luft stark rauchende, bei + 30° C. siedende Flüssigkeit von 1,061 specif. Gew. bildet. Die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure besitzen einen stechend sauren Geruch, röthen Lackmus, werden vom Wasser mit grosser Begierde und unter beträchtlicher Erhitzung absorbirt und sind in hohem Grade giftig. Sie wirken eingeathmet sehr nachtheilig, und wunde der Oberhaut beraubte Stellen des Körpers davon getroffen, gehen leicht in Geschwüre über. Die flüssige Säure auf die Haut gebracht, erregt lebhaftere Entzündung und zieht sehr schmerzhaft Blasen. Würde eine grössere Oberfläche des Körpers mit der concentrirtesten Säure in Contact gebracht, so könnte der Tod die Folge sein, gerade so gut, wie in Folge von ausgedehnteren Brandwunden der Tod leicht eintritt. Die Fluorwasserstoffsäure ist daher eine der gefährlichsten und nur mit grosser Vorsicht zu handhabenden Substanzen.

Eigenschaften.

Die bemerkenswertheste Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure ist die, Kieselerde und Glas mit Leichtigkeit und unter starker Erhitzung aufzulösen. Aus diesem Grunde wird sie zum Einätzen von Schrift und Zeichnung in Glas und zur Analyse von kieselsäurehaltigen Mineralien angewandt, und aus demselben Grunde kann sie weder in Glasgefässen dargestellt, noch in solchen aufbewahrt werden.

Löst Kieselerde und Glas unter starker Erhitzung auf.

Mit Wasser ist die Fluorwasserstoffsäure, wie die übrigen Wasserstoffsäuren, nach allen Verhältnissen mischbar, und stellt damit die verdünnte Fluorwasserstoffsäure dar. Zu Metallen und Metalloxyden verhält sie sich ebenfalls ganz analog den übrigen Wasserstoffsäuren.

Darstellung. Man stellt die Fluorwasserstoffsäure durch Destillation von feingepulvertem Flusspath: Fluorcalcium, mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure in Retorten von Platin oder Blei, mit stark abgekühlter Vorlage dar. Der Vorgang ist analog dem bei der

Darstellung.

Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure: $\text{CaFl} + \text{SO}_3, \text{HO} = \text{CaO}, \text{SO}_3 + \text{HFl}$. Das Fluorcalcium wird sonach in schwefelsauren Kalk oder Gyps verwandelt, und die Fluorwasserstoffsäure entweicht gasförmig.

Volumenverhältnisse.

Volumen-
verhältnisse.

Aus der Analogie der Fluorwasserstoffsäure mit den übrigen Wasserstoffsäuren kann man schliessen, dass 1 Vol. Fluorwasserstoffsäure aus $\frac{1}{2}$ Vol. Fluor und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff ohne Verdichtung gebildet wird, und dass sonach 1 Aeq. Fluorwasserstoff 2 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Fluor zu 4 Vol. vereinigt enthält. Da aber die Dichtigkeit des Fluorwasserstoffgases noch nicht gekannt ist, so lässt sich dieses Volumenverhältniss nicht auf experimentellem Wege nachweisen.

Geschicht-
liches.

Geschichtliches. Schon 1670 war von Schwankhard in Nürnberg ein Verfahren bekannt, mittelst Flusspath und Schwefelsäure in Glas zu ätzen; doch erst 1771 wies Scheele nach, dass diese Eigenschaft des Gemisches von einer dabei sich entwickelnden Säure herrühre, während Eigenschaften und Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure vorzugsweise durch Gay-Lussac und Thénard ermittelt wurden. Versuche, das reine Fluor zu gewinnen, wurden von verschiedenen Chemikern, zuletzt von Prat unternommen.

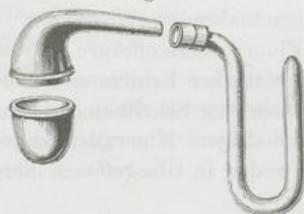
Chemische Technik und Experimente.

Apparate
zur Fluss-
säureberei-
tung.

Die Darstellung der Fluorwasserstoffsäure wird in Retorten von Platin oder Blei vorgenommen, die mit Vorlagen aus dem gleichen Material versehen sind, und gewöhnlich die in Fig. 103 abgebildete Form besitzen.

Die Retorte ist aus zwei aufeinander passenden Stücken zusammengesetzt.

Fig. 103.



Das untere Stück hat die Gestalt eines Tiegels und dient zur Aufnahme der Mischung; das obere Stück bildet den Helm mit dem Halse. An diesen schliesst sich die Vorlage an, welche aus einem U-förmig gebogenen Rohre besteht, welches an den Retortenhals fest angepasst werden kann. Am oberen Ende besitzt dieses Rohr ein kleines Loch, welches der durch die Wärme ausgedehnten Luft, und den etwa zu kräftig entwickelten sauren Dämpfen einen Ausweg gestattet.

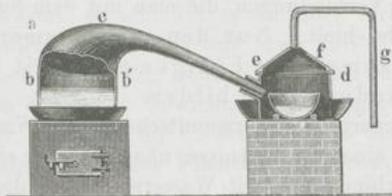
Darstellung
der Fluor-
wasserstoff-
säure.

Um mittelst eines solchen Apparates Fluorwasserstoffsäure darzustellen, bringt man den fein gepulverten Flusspath in die untere Hälfte der Retorte, übergiesst ihn mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure, und mischt das Ganze mit einem Spatel von Platin oder Blei gut durcheinander. Hierauf setzt man den Apparat zusammen, verkittet die Fugen mit einem Lehmkitt, den man mit einem Papierstreifen festhält, umgibt die Vorlage mit Eis oder einer Kältemischung, und erwärmt die Retorte im Sandbade. Die in der Vorlage verdichtete Säure bewahrt man in einem Gefässe von Silber, Gold oder Gutta percha, welches durch einen gut eingeschlifenen Stöpsel aus Metall oder Gutta percha genau verschlossen wird.

Will man eine verdünntere Säure erhalten, so schlägt man in die Vorlage etwas Wasser vor.

Wenn man nicht im Besitze einer Platinretorte ist, und die Flusssäure aus Bleiapparaten darstellen muss, so ist dieselbe fast immer bleihaltig, wodurch sie namentlich zu analytischen Zwecken unbrauchbar wird. Bei Anwendung des in Fig. 104 abgebildeten Apparates, von H. Briegleb, wird dieser Uebelstand vermieden, und man erhält chemisch-reine Flusssäure. *a* ist eine Bleiretorte mit bei *b b'* aufzukittendem Helm *c*; *d* ist eine Vorlage aus Blei mit einem seitlichen Tubulus, *e* in welchen der Retortenhals einmündet. Der kegelförmige Deckel *f* der Vorlage ist mit einem Bleirohr *g* versehen, welches der Luft den Ausweg gestattet. In die Büchse setzt man eine mit mehr oder weniger Wasser, je nach der gewünschten Stärke der Säure, gefüllte Platinschale, die auf einem über dem Boden der Vorlage etwas erhöhten Bleikranze steht. Da die von den

Fig. 104.



Wänden der Vorlage herabrieselnde flüssige Säure nicht in die Platinschale gelangen kann, und ebenso durch die Stellung des Retortenhalses verhindert wird, dass die daraus abtropfelnde Säure in die Platinschale fällt, so wird nur gasförmige Säure von dem Wasser in der Platinschale aufgenommen, und ist dieselbe daher rein. Bei dem Gebrauch werden alle Fugen gut verkittet, die Vorlage wird durch kaltes Wasser abgekühlt, und die Retorte im Sandbade mit Kohlenfeuer erhitzt.

Um die Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Glas zu zeigen, verfährt man wie folgt: Man überzieht Glasplatten mit Aetzgrund oder Kupferstecherfirnis^{*)}, und gravirt hierauf mit einem Stichel in diesen Firnisüberzug Zeichnungen, durch welche das Glas an den gravirten Stellen blossgelegt wird. Mit diesen Glasplatten bedeckt man hierauf einen Bleikasten, oder auch wohl einen geräumigen Platintiegel oder eine dergleichen Schale, in welcher sich ein Gemisch von feingepulvertem Flussspath und concentrirter Schwefelsäure befindet, welches man so gelinde erwärmt, dass das Aetzwachs nicht schmelzen kann. Nach stattgefundener Einwirkung nimmt man den Firnis mit Terpentinöl weg, und findet nun die Zeichnung in das Glas eingätzt.

Apparat, um Zeichnungen in Glas zu ätzen.

Rückblick auf die Elemente: Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Rückblick auf Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Eine oberflächliche Betrachtung der Eigenschaften des Chlors, Broms, Jods und Fluors genügt, um in ihnen etwas Gemeinsames zu erkennen, wodurch sie ganz ungezwungen als Glieder einer natürlichen Gruppe erscheinen. Obgleich ihre physischen Eigenschaften schon zahlreiche Analo-

Vollständige Analogie ihres chemischen Charakters.

*) Man erhält selben durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Mastix, 1 Thl. Asphalt und 1 Thl. Wachs, und Zusatz von etwas Terpentinöl; auch wohl durch Auflösen der genannten Substanzen in rectificirtem Terpentinöl.

gien darbieten, so sind es doch vorzüglich ihre chemischen Charaktere, ihr chemischer Typus, die eine auffallende Uebereinstimmung zeigen. Die wichtigeren gemeinsamen Charaktere von Chlor, Brom, Jod und Fluor sind folgende:

Sie vereinigen sich mit Metallen zu salzartigen Verbindungen.

1. Sie verbinden sich mit sehr vielen Körpern direct und bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich aber mit den Metallen, zu welchen sie sehr starke Affinitäten zeigen. Ihre Verbindungen mit den Metallen besitzen diejenigen Eigenschaften, die man salzartige nennt, und die man früher als für diejenige Classe von Verbindungen, die man mit dem Namen Salze bezeichnete, charakteristische hielt. Nur den vier Elementen Chlor, Brom, Jod und Fluor kommt die Fähigkeit zu, mit Metallen direct salzartige Verbindungen zu bilden.

Sie vereinigen sich mit Wasserstoff zu den Wasserstoffsäuren.

2. Sie haben alle eine sehr energische Verwandtschaft zum Wasserstoff, mit dem sie sich alle nur in einem Verhältnisse, nämlich zu je einem Aequivalent vereinigen. Ihre Verbindungen mit Wasserstoff sind die sogenannten Wasserstoffsäuren, coërcible, in Wasser ausserordentlich lösliche Gase von dem Charakter starker Säuren. Sie röthen Lackmus energisch und neutralisiren Basen vollständig, nicht dadurch, dass sie sich mit ihnen ohne Zersetzung vereinigen, sondern dadurch, dass der Wasserstoff der Säuren mit dem Sauerstoff der Basis (des Metalloxydes) Wasser bildet, und eine Verbindung des Metalls mit dem Radical der Wasserstoffsäure (Chlor, Brom, Jod, Fluor) entsteht. Auch durch ihren Geschmack, ihre lösende Einwirkung auf Metalle sind sie von den Sauerstoffsäuren nicht zu unterscheiden. Im gasförmigen Zustande bestehen sie alle aus gleichen Volumina ihrer Bestandtheile, die ohne Condensation vereinigt sind, das Aequivalentvolumen derselben ist = 4 Vol. und das Aequivalentvolumen der in Rede stehenden Elemente = 2 Vol.

Charakter der Wasserstoffsäuren.

Wegen der Eigenschaft dieser Elemente, sich mit Metallen zu Salzen oder wenigstens salzähnlichen Verbindungen zu vereinigen, hat man dieselben collectiv Salzbildner, *Corpora halogenia*, auch wohl Haloide, und ihre Verbindungen mit den Metallen Haloidsalze genannt.

Chlor, Brom Jod und Fluor fasst man unter der Bezeichnung Salzbildner zusammen.

Phosphor.

Symbol P. Aeq. 31. Specif. Gewicht des gewöhnlichen = 1,826; des rothen = 2,10 (Wasser = 1). Specif. Gewicht des Phosphordampfes 4,5 bei 1040° C. (Atmosph. Luft = 1).

Der Phosphor bietet ein sehr prägnantes Beispiel der Allotropie dar (siehe S. 69). Er kann nämlich unter gewissen Umständen eine so durchgreifende Verschiedenheit seiner Eigenschaften zeigen, wie sie oft kaum auffallender Körper von verschiedener Natur, verschiedene Elemente darbieten. Wenn daher die Eigenschaften des Phosphors geschildert werden sollen, so müssen die beiden allotropischen Modificationen desselben, der