

Gruppe VIIb. Halogene.

5. Fluor.

Fl = 19.1.

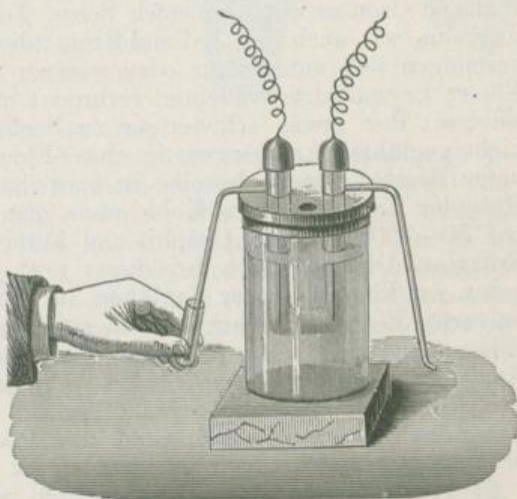
Das Fluor ist ein gasförmiger Körper von einer chemischen Energie, welche diejenige aller anderen Elemente übertrifft und findet sich daher in der Natur nicht in freiem Zustande. Seine reichlichsten Vorkommnisse sind das Fluorcalcium CaF_2 , das als Flussspath schöne, farblose, häufig auch durch fremde Beimengungen gefärbte Krystalle des regulären Systems, Würfel mit verschiedenen Combinationen, bildet; sodann in Grönland befindliche grosse Lager von Natriumaluminiumfluorid oder Kryolith $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$; das Fluor bildet ferner einen Bestandtheil verschiedener Phosphate und Silicate, ist in manchen Mineralwassern, Pflanzenaschen, den Knochen u. s. w. angetroffen worden; es gehört überhaupt zu den sehr verbreiteten Elementen.

Der Flussspath schmilzt in starker Glühhitze und dient als Flussmittel bei metallurgischen Processen; schon vor geraumer Zeit (15. Jahrh.) wurde er zu den „Flüssen“ gerechnet, Steinen, deren Farbe von einem Metallgehalt herrühre. Die aus ihm durch Schwefelsäure entbundene „Flusssäure“ FH wurde auf Grund der Arbeiten Davy's über Chlor und Chlorwasserstoff zuerst

von Ampère 1810 als eine dem Chlorwasserstoff analoge Wasserstoffsäure betrachtet und in ihr ein dem Chlor ähnliches Element, das Fluor (von fluo, fliessen) angenommen. Versuche zur Isolirung dieses Elements sind jedoch bis in die neueste Zeit an seiner ausserordentlichen Verwandtschaft zu anderen Substanzen gescheitert, indem es fast alle Gefässe angreift, sobald man es in gasförmigem Zustande abgeschieden hat.

Erst 1886 gelang es Moissan, das Fluor durch Elektrolyse des durch Fluorkalium für den galvanischen Strom leitend gemachten, vollkommen wasserfreien Fluorwasserstoffs, FH , zu isoliren. Der Zersetzungsprocess des FH wird in einem durch flüssiges Chlormethyl stark abgekühlten U-rohr aus Platin mittelst 20 grosser Bunsenelemente vorgenommen (vgl. Fig. 44, wo das U-förmige Platinrohr der Deutlichkeit halber durchsichtig gezeichnet ist). Das U-rohr trägt an seinen beiden

Fig. 44.



oberen Enden Gasentbindungsröhren und seine zwei Schenkel haben Verschlüsse aus Flussspath, durch welche die leitenden Platindrähte hindurchgeführt sind; der positive Pol besteht aus Platiniridium mit 10 Procent Iridium. An letzterem entwickelt sich das Fluor als schwach gelblichgrünes, an trockener Luft nicht rauchendes Gas, von höchst unangenehmem Geruch, der einigermassen an den der unterchlorigen Säure erinnert. Von FlH durch Ueberleiten über festes Fluornatrium befreit, hat das Gas die Dichte 1.26 (ber. 1.31 für Fl_2). Auf elektrolytischem Wege gewonnenes Fluor wurde zunächst durch Abkühlung auf -80° von FlH ganz befreit und sodann, durch im verdünnten Raume siedenden Sauerstoff auf ca. -185° abgekühlt; bei dieser Temperatur condensirt sich das Fluor zu einer hellgelben Flüssigkeit. Das Glas greift es bei dieser Kälte nicht mehr an und hat auch sonst seine Reactionsfähigkeit grösstentheils eingebüsst.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Fluor schon im Dunkeln sehr energisch zu Fluorwasserstoff. Wasser wird sofort unter Bildung von FlH und Ozon zerlegt. Schwefel, Selen, Tellur, ebenso Phosphor, Arsen, Antimon, wie auch das Jod und Brom (diese letzteren unter Entfärbung) vereinigen sich unter mehr oder weniger energischer Reaction mit dem Fluor; krystallisirtes Silicium verbrennt mit starkem Glanze zu Fluorsilicium; Bor etwas schwieriger zu Borfluorid. Bringt man trocknen, nicht geglähten Lampenruss in einen Fluorstrom, so findet Vereinigung unter Erglühen statt; dasselbe ist bisweilen mit Holzkohle aus leichtem Holz der Fall. Dichtere Kohle muss man zur Einleitung der Reaction auf $50-100^\circ$ erhitzen, Graphit und Retortenkohle verbrennen erst bei Rothglut, Diamant auch bei dieser noch nicht. Kalium und Natrium gehen im Fluorgas unter Erglühen in ihre Fluoride über, ebenso gepulvertes Eisen und Mangan nach gelindem Erwärmen. Durch Quecksilber wird Fluor unter Bildung von gelbem Mercurfluorid verschluckt. Auch die meisten anderen Metalle verbinden sich mit Fluor, überziehen sich jedoch oft mit einer Schicht Fluorid, welche die weitere Einwirkung des Gases erschwert. Gold und Platin greift das Fluor dagegen bei gewöhnlicher Temperatur nicht an.

Vorher geschmolzenes Chlorkalium wird in der Kälte unter Entwicklung von Chlor zerlegt, ebenso Jodkalium unter Jodausscheidung. Dagegen wird durch Chlor das wasserlösliche Fluorsilber AgFl in unlösliches Chlorsilber AgCl und ebenso das Quecksilberfluorür Hg_2Fl_2 in Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2 umgewandelt.

Organische Substanzen werden mit grosser Energie vom Fluor angegriffen. Glasgefässe werden corrodirt.

Das einzige Element, mit dem sich das Fluor nicht hat vereinigen lassen, ist sein Nachbar im periodischen System, der Sauerstoff.

Fluorwasserstoff, FlH .

Fluor und Wasserstoff vereinigen sich unter heftiger Detonation; ihre Verbindung findet, im Gegensatz zu derjenigen von Chlor und Wasserstoff (s. Chlorwasserstoff) bereits im Dunkeln und ohne irgend welche Wärmezufuhr statt.

Schon im 17. Jahrhundert wurden von Schwanhardt in Nürnberg mittelst einer Mischung des Flussspaths mit starken Säuren Zeichnungen auf Glas geätzt, aber erst 1778 stellte Meyer in Stettin fest, dass man die aus Flussspath und Schwefelsäure sich entwickelnde Flusssäure zwar beim Arbeiten mit bleiernen Gefäßen für sich auffangen oder beliebig verwenden könne, nicht aber in Glasgefäßen, weil die Flusssäure die Kieselsäure des Glases auflöst ($\text{SiO}_2 + 4 \text{FH} = \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$), und die im Glase enthaltenen Basen (Natron, Kali, Kalk etc.) in Fluoride umwandelt.

Wenn es sich nicht um Darstellung einer trockenen Säure handelt, erwärmt man gepulverten Flussspath oder Kryolith mit concentrirter Schwefelsäure ($\text{CaF}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2 \text{FH} + \text{SO}_4\text{Ca}$) in einer Bleiretorte und fängt das Destillat in einer Flasche aus Guttapercha, die bereits etwas Wasser enthalten kann, auf (Fig. 45).

Noch besser für die Verwendung des Fluorwasserstoffs ist dessen Verarbeitung in Platingefäßen.

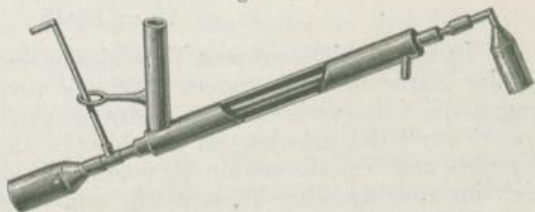
Um wasserfreien FH zu gewinnen, erhitzt man das durch Vereinigung seiner Componenten gebildete, in quadratischen Tafeln krystallisirende Fluorwasserstoff-Fluorkalium ($\text{KFl.HFl} = \text{KFl} + \text{FH}$) in einer Platinretorte und leitet die entstehenden Dämpfe von FH durch Platinröhren in ein (stark abgekühltes) Platingefäß (Fig. 46). Der trockene Fluorwasserstoff siedet bei 19.4° , erstarrt bei -102.5° zu einer durchscheinenden krystallinischen Masse und schmilzt bei -92.5° . Das specifische Gewicht bei 15° ist 0.9879. Einathmen der Dämpfe tödtet, und ist daher der FH wegen seiner Flüchtigkeit ein gefährliches Präparat.

In Wasser ist das Gas leicht löslich und bildet daher an feuchter Luft Nebel. Die stark rauchende gesättigte Lösung gibt beim Erwärmen Gas ab und hinterlässt eine bei 120° unverändert siedende Säure. Dieselbe ist etwa 38procentig, was einem Hydrat $\text{FH} + 2 \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Die wässrige Säure wirkt höchst ätzend und erzeugt sehr unangenehme Wunden. Die meisten Körper lösen sich in ihr unter Bildung von Fluoriden auf (von Metallen sind ausgenommen: Gold, Platin und Blei). Von den Salzen der anderen Halogene unterscheiden sich die Fluoride durch die Unlöslichkeit der Erdalkaliverbindungen (Fluorcalcium) und die Löslichkeit des Fluorsilbers. Andererseits sind manche Salze der Fluorwasserstoffsäure isomorph mit den Chloriden, Bromiden und Jodiden der entsprechenden Metalle.

Fig. 45.

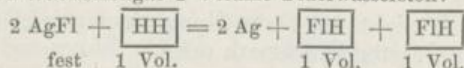


Fig. 46.



Zur Sammlung und Aufbewahrung der Säure werden Gefässe aus Platin, Guttapercha oder Kautschuk benutzt; sie findet eine ausgedehnte Verwendung bei der Analyse der Silicate, sowie zum Ätzen des Glases, indem man dasselbe mit einer Wachsschicht überzogen und an den zu ätzenden Stellen blossgelegt ihren Dämpfen aussetzt (Thermometer, Burettten, Eudiometer).

Die Volumzusammensetzung des FIH bei 100° bestimmte Gore 1869, indem er eine abgewogene Menge Fluorsilber in Wasserstoffgas auf diese Temperatur erhitzte; dabei lieferte 1 Volum Wasserstoffgas 2 Volume Fluorwasserstoff:



Bei 100° entspricht somit der Fluorwasserstoff in seiner Zusammensetzung dem Chlorwasserstoff ClH. Bestimmt man dagegen die Dampfdichte des wasserfreien Fluorwasserstoffs bei einer dem Siedepunkt 19·4° näher liegenden Temperatur (Mallet 1881) von 25°, so findet man das Moleculargewicht zu ca. 40 ($\text{H}_2 = 2$), woraus sich ergibt, dass dem Molecül des Fluorwasserstoffs bei 30° die Formel Fl_2H_2 zukommt ($\text{H} - \text{Fl} = \text{Fl} - \text{H}$). Später sind für tiefe Temperaturen sogar noch grössere Werthe gefunden worden (Thorpe 1888), so dass für den FIH mit höherer Temperatur ein Zerfall in einfachere Molecüle eintritt. Dementsprechend kennt man nicht nur neutrale Salze oder Fluoride, wie Fluorkalium KFl, sondern es sind auch saure Fluoride, z. B. $\text{KFl} \cdot 3 \text{ FIH}$ und $\text{KFl} \cdot 2 \text{ FIH}$ (Smp. 105°) beobachtet worden.

Fluorstickstoff.

Eine solche Verbindung bildet sich, wenn man den Strom von sieben Eisenchloridelementen durch eine concentrirte Lösung von Fluorammonium leitet. Am negativen Pole scheiden sich alsbald Oeltropfen ab, die weit heftiger als Chlorstickstoff explodiren und auch zu freiwilliger Zersetzung geneigt sind. Daher konnte der Körper, der Analogie nach NFl_3 , noch nicht analysirt werden.

6. Chlor.

$\text{Cl} = 35\cdot45$.

In Folge seines grossen Vereinigungsbestrebens findet sich das Chlor in der Natur nicht in freiem Zustande vor, um so verbreiteter sind dagegen die Chlorverbindungen. Am häufigsten trifft man es als Chlornatrium ClNa an, das als Steinsalz sich im Tertiärgebirge, in der Kreide- und Triasformation in mächtigen Lagern vorfindet. Diese lösen sich im zudringenden Wasser auf, und es bilden sich derart Salzquellen und Salzseen (Todtes Meer, Salt-Lake in Utah, salziger See bei Eisleben etc.), namentlich aber enthält das Meerwasser stets eine bedeutende Menge Chlornatrium gelöst. Das Chlor findet sich im Meerwasser auch noch als Chlormagnesium Cl_2Mg , ferner als Chlorkalium ClK im Sylvin, als Chlorkalium-Chlormagnesium im Carnallit u. s. f. Bringt man solche Metallverbindungen des Chlors, namentlich das Chlornatrium, mit Schwefelsäure zusammen, so erhält man die gasförmige Wasserstoffverbindung des Chlors, den Chlorwasserstoff ClH, dessen concentrirte wässrige Lösung, die Salzsäure, mit Mangansuperoxyd oder Braunstein MnO_2 freies Chlor liefert.