

Nach der Gleichung $\text{HFl, SiFl}_2 + 3.\text{KO} = 3.\text{KFl} + \text{HO} + \text{SiO}_2$ bedarf 1 Aeq. der Säure 3 Aeq. KO zur Zerlegung und hiernach berechnet sich für jeden C.C. der gebrauchten Normalkalilauge der Factor 0,02427.

Die erhaltenen Resultate stimmen für gleiche Mengen der genommenen Säure vollkommen überein. Verdünnung ist ohne Einfluss.

Auch hier arbeitet es sich am raschesten, wenn die abgewogene Säuremenge mit Normalkalilauge übersättigt, die Flüssigkeit zur Begünstigung der Zerlegung gekocht und der Kaliüberschuss mit gleichwerthiger Säure hinweggenommen wird.

Diese Bestimmungen lassen sich durch solche, ausgeführt auf gewichtsanalytischem Wege, leicht controliren.

Die im Handel hier vorkommende Kieselflussäure fand ich sehr schwach, sie enthielt an (HFl, SiFl_2) 2—4 p.C.

Prag, den 15. Mai 1863.

XVI.

Beiträge zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen.

Von

L. Pfaundler.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. der Wissensch. zu Wien. Juli 1862.)

Fluorsilber.

Trägt man in wässrige Flussäure frisch gefälltes Silberoxyd bis zum Aufhören der sauren Reaction ein, und concentrirt die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade in einer Platinschale, so scheidet sich eine Haut von metallischem Silber aus, und bei starker Concentration bilden sich in der Flüssigkeit messinggelbe, flimmernde Kryställchen, die als

zusammenhängende Lamellen erhalten werden, wenn man das Eindampfen in einer Silberschale vornimmt, in welchem Falle sie einen Theil der Flüssigkeit wie eine ausgeschnittene, gelbe, ganz metallglänzende Scheibe bedecken, während ein anderer Theil den Boden der Schale fest inkrustirt.

Beim Stehen der stark concentrirten Fluorsilberlösung schießen grosse, glashelle, harte, meistens in paralleler Richtung mit einander verwachsene Prismen an; diese geben beim Erhitzen Wasser und etwas Flussäure und der Rückstand über einem Gasbrenner zusammengeschmolzen, giebt bleigraues, hygroskopisches, wasserfreies Fluorsilber.

A. Die krystallisirte farblose Verbindung.

Sie ist ziemlich unbeständig, an feuchter Luft zerfliesslich, fast wie Chlorcalcium, giebt über Schwefelsäure, besonders unter der Luftpumpe, Flussäure und Wasser ab, schwärzt sich von ausgeschiedenem Silber und verwandelt sich oberflächlich in die gelbe Verbindung. Sie lässt sich nicht wohl durch Abpressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreien, da dieses von derselben nicht durchtränkt wird. Gläserne Gefässe, in denen man die Krystalle aufbewahrt, werden geätzt.

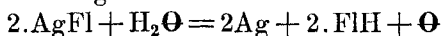
Ihre Zusammensetzung ist bereits von Fremy durch die Formel $\text{AgFl} + 4 \text{Aq.}^*)$ ausgedrückt worden. Meine Analysen bestätigen dieselbe.

B. Geschmolzenes Fluorsilber.

Das geschmolzene Fluorsilber ist nie völlig rein; erhitzt man die wasserhaltigen Krystalle nur bis zur Temperatur des schmelzenden Bleies, so verlieren sie im Durchschnitt $\frac{1}{2}$ p.C. weniger an Gewicht als die Rechnung verlangt. Sie entlassen hierbei schon einen Theil des Fluors in der Form von Flussäure und ebenso eine äquivalente Menge Sauerstoff. Da nun das Gewicht des Rückstandes dennoch mehr beträgt, als die Rechnung verlangt, so muss dieser Ueberschuss von einem Rückhalt an Wasser herühren. Erhitzt man bei bedecktem Tiegel bis zum voll-

*) $\text{Aq.} = \frac{1}{2} \cdot \text{H}_2\text{O}.$

ständigen Fluss, so entweicht in der That dieses Wasser, wirkt aber zum Theil auch zersetzend auf das Fluorsilber, indem unter Ausscheidung von Silber Flussäure und Sauerstoff frei werden. Von da an ist das Fluorsilber in verschlossenen Gefässen wenigstens durch Temperaturen, welche unter der Schmelzhitze des Silbers liegen, keiner weiteren Zersetzung unterworfen. Nimmt man aber die Erhitzung bei *losem* Verschluss des Tiegels vor, so wird die Zersetzung durch den Wasserdampf der Atmosphäre allmählich vervollständigt, indem sich nach und nach alles Fluorsilber nach der Gleichung:



zu metallischem Silber reducirt. Schnell geht diese Reduction vor sich, wenn man die Erhitzung auf einem Platindeckel unmittelbar über der Flamme vornimmt. Sie erfolgt noch vor dem Rothglühen des Deckels, insbesondere an den dünnen Schichten. Hierbei mögen die heissen Flammengase mitwirken.

Das geschmolzene Fluorsilber ist im Wesentlichen AgFl, nur enthält es jedesmal metallisches Silber als Verunreinigung. Es ist nicht spröde genug, um gepulvert werden zu können, lässt sich vielmehr manchmal in Platten schlagen und wie Blei mit der Scheere schneiden. An der Luft zieht es sogleich Wasser an und es bilden sich dabei, während ein Theil zerfließt, auf der Oberfläche gelbe Krystalle, die unten beschrieben sind.

Die wässrige Lösung zersetzt sich im Dunkeln wie im Lichte (gegen welches es übrigens nicht besonders empfindlich zu sein scheint) ein wenig, wobei Glasgefässe geätzt werden und sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Silber trübt.

C. Gelbe Krystalle.

Sie entstehen am leichtesten beim Eindampfen der wässrigen Lösung in einer Silberschale, wobei sie aber so fest am Boden und den Seitenwänden anhaften, dass sie nicht davon abgelöst werden können. Ein Theil bedeckt jedoch den Rand der Flüssigkeit und lässt sich in Form von Blättchen, die an der Unterseite häufig schwarz sind,

abnehmen. Beim Eindampfen in Platin hat man die Entstehung der Krystalle nicht so sicher in seiner Gewalt, aber dieselben haften dann nicht fest an den Wänden, sondern erfüllen die Flüssigkeit als flimmernde, messinggelbe Blättchen. In jedem Falle sind sie sehr schwierig rein zu erhalten, weil sie sich sowohl beim Benetzen mit Wasser als auch beim Trocknen über Schwefelsäure sehr leicht zersetzen.

Aus geschmolzenem Fluorsilber entstehen sie durch Aufnahme von Wasser und Abgabe von Flussäure. Man findet daher in der Regel geschmolzenes Fluorsilber, das in nicht vollkommen trocknen Gefässen aufbewahrt war, insbesondere an den Bruchflächen mit schönen, gelben Krystallen überzogen.

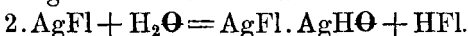
Dass hierbei keine Einwirkung von Seite des Sauerstoffs der Luft stattfindet, geht daraus hervor, dass in einer luftfreien aber mit feuchter Kohlensäure erfüllten Röhre die Bildung der Verbindung eben so rasch erfolgt wie an feuchter Luft. Auch die so entstandenen Krystalle sind nicht zu isoliren.

Endlich entstehen dieselben vorübergehend und in geringer Menge, wenn man die wasserhellen Krystalle der Verbindung $\text{AgFl} + 4 \text{Aq.}$ über Schwefelsäure trocknen lässt. Dieselben erhalten hierbei einen gelblichen Ueberzug. Mit Wasser in genügender Menge zusammengebracht, lösen sich die gelben Krystalle unter Abscheidung von Silberoxyd. Von Letzterem scheint jedoch ebenfalls ein Theil in Lösung zu gehen. Eine solche Lösung giebt dann mit Kohlensäuregas einen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, während eine reine Fluorsilberlösung unverändert bleibt. Das Gewicht des abgeschiedenen Silberoxydes ist wechselnd.

Diese Verhältnisse lassen auf die Zusammensetzung eines Oxyfluorids schliessen, womit auch die Analyse ziemlich übereinstimmt.

Sie gab die Formel $\text{AgFl} + \text{AgH}\Theta$ (gef. 85,29 Ag, ber. 85,71), für welche auch der Umstand spricht, dass die Substanz leichter in der Silberschale und überhaupt in sol-

chen Lösungen entsteht, welche nicht stark sauer sind, ferner die Entstehung aus dem wasserfreien Fluorsilber unter Wasseraufnahme und Flussaureabgabe, die durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Endlich wird obige Formel noch durch die Analogie mit der von Finkener*) aufgestellten, des entsprechenden Quecksilbersalzes Hg_2FlHO unterstützt.

Zu den interessantesten Verhältnissen des gewöhnlichen Fluorsilbers gehört die Leichtigkeit, mit welcher dasselbe seinen Silbergehalt an organische Säurehydrate abtritt. Eine mässig concentrirte Lösung desselben mit Lösungen solcher Säuren vermischt, giebt zur Bildung der Silbersalze derselben Veranlassung, welche sofort krystallinisch ausgeschieden werden, und bei der Schwerlöslichkeit der meisten dieser Salze hat man eine fast vollständige Fällung der Säure in der Form ihres Silbersalzes.

In der Regel erstarren die Flüssigkeiten zu einem dicken farblosen Krystallbrei, der mit kaltem Wasser abgespült und abgepresst, das Salz von fast vollständiger Reinheit liefert. Durch Umkrystallisiren entfernt man eine Spur anhängender Flussaure.

Es wurden eine grosse Anzahl organischer Säuren in dieser Weise versucht und mit sehr wenigen Ausnahmen überall derselbe Erfolg erzielt.

Die Erscheinung findet ihre Erklärung in der viel grösseren Löslichkeit der Salze in freier Salpetersäure als in Flussaure.

Da die bisherige Darstellungsmethode der Silbersalze der organischen Säuren meistens die Anwendung eines anderen Salzes derselben erforderte (um durch die Basis die frei werdende Salpetersäure unschädlich zu machen), so wird man in den meisten Fällen die Lösung des Fluor-

*) Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1861, p. 21.

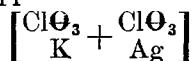
silbers zur schnellen und bequemen Darstellung solcher Salze mit Vortheil anwenden können.

Da es nicht unmöglich schien, dass in Folge der Affinität des Silbers zum Chlor und der Unlöslichkeit des Chlorsilbers aus dem chlorsauren Kali mit Fluorsilber eine Sauerstoffverbindung des Fluors erhalten werden könne, so wurden äquivalente Mengen in wässriger Lösung in zugeschmolzenen Glasröhren einer höheren Temperatur ausgesetzt.

Schon bei 100° C. scheidet sich Silber ab, das die Wände schwarz überzieht, Chlorsilber wird nicht gebildet, doch verschwindet das chlorsaure Kali und es entstehen beim Erkalten zweierlei Krystalle, von denen die einen als prismatische, etwas opake Nadeln erscheinen, die anderen gross, dick und ganz durchsichtig sind.

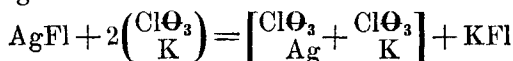
Krystallisirt man die ersteren um, so zeigen sie sich identisch mit chlorsaurem Kali, sowohl in Form als Zusammensetzung.

Die anderen dicken Krystalle haben sich nach den Analysen als ein Doppelsalz von der Zusammensetzung



herausgestellt.

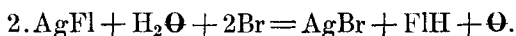
Die Bildung dieses Doppelsalzes lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken. Eine Ausscheidung von Chlorsilber findet nicht statt, wenn man auch die Flüssigkeit auf mehr als 200° C. erhitzt.

Jodsäure und Fluorsilber geben in wässriger Lösung vermisch eine Ausscheidung von jodsaurem Silberoxyd.

Beim Mischen von Bromwasser und einer wässrigen Lösung von Fluorsilber entsteht sogleich Bromsilber; folglich muss auch ein Aequivalent Sauerstoff entbunden werden:



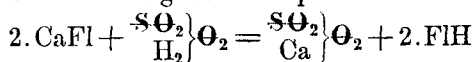
Da eine Entwicklung desselben nur in sehr geringem Maasse, dafür aber ein sehr starker Geruch nach Ozon wahrgenommen wird, so war noch zu beweisen, ob der im status nascens befindliche Sauerstoff nicht einen Theil der Flussäure oxydirt habe.

Flussäure.

Die rauchende, höchst ätzende Flüssigkeit, die man durch Erwärmen von Flusspath mit Vitriolöl und Auffangen in kalt gehaltener, trockener Vorlage erhalten kann, wurde von allen Beobachtern, mit Ausnahme Luyet's für wasserfreie Flussäure = FlH gehalten.

Luyet bezeichnet dieselbe*) als ein Hydrat, das mit wasserfreier Phosphorsäure entwässert werden könne, und vermuthet, dass sich das trockne Gas in Glasgefässen über Quecksilber auffangen lasse, ohne das jene geätzt werden.

Es lässt sich jedoch nicht einsehen, wie die so dargestellte Säure noch ein Aequivalent Wasser enthalten könne, da doch die Zersetzung des Flusspathes nach der Gleichung



vor sich gehen muss.

Der Flusspath kann höchstens hygroskopisches Wasser enthalten, und auch dieses müsste von der im überschüssig zugesetzten Vitriolöl enthaltenen wasserfreien Schwefelsäure vollständig gebunden werden. Dass das Schwefelsäurehydrat nicht seines Wassers beraubt wird, scheint sicher, da ja sonst eine Entwicklung von wasserfreier Schwefelsäure eintreten müsste, welche nie beobachtet wurde.

Die condensirte Säure könnte also höchstens Spuren von Wasser enthalten, die von den nicht ganz vollkommen trocknen Apparatheilen herrühren könnten.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob die von diesen Spuren Wassers befreite Flussäure ebenfalls das Glas angreife, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, aus welchen sich ergab, dass die Flussäure durch wasserentziehende Substanzen nicht dazu gebracht werden kann, dass sie Glasgefässe nicht ätze. Dadurch ist aber noch nicht nachgewiesen, ob auch theoretisch die wasserfreie Säure auf Silicate reagire, es scheinen vielmehr einige Versuche mit Wahrscheinlichkeit darauf hinzuweisen, dass unter solchen Umständen, welche auch jedes Atom Wasser von der Oberfläche des Glases ausschliessen, keine Aetzung stattfindet. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche ergaben in der That, dass das Glas unter solchen Umständen, welche jede Spur freier Feuchtigkeit von seiner Oberfläche absolut ausschliessen, wie diess der Fall ist, wenn dasselbe von Vitriolöl benetzt wird, von der Flussäure, wie es scheint, nicht, oder doch nur sehr allmählich angegriffen wird.

Auf andere Weise ist es jedoch unmöglich, Flussäuredämpfe durch Glasröhren zu führen, da sie sogleich an der Eintrittsstelle beinahe quantitativ zersetzt werden.

Versuche zur Isolirung des Fluors.

Baudrimont giebt an, aus Flusspath, Braunstein und Vitriolöl in Glasgefässen ein Gemisch von Fluorsilicium, Fluorwasserwasserstoff und Fluor erhalten zu haben und beschreibt dasselbe als ein gelbbraunes Gas, das nach Chlor und gebranntem Zucker rieche, Indigo entfärbe, Glas nicht angreife und mit Gold sich verbinde.

Die Entstehung von Fluor ist unter diesen Umständen undenkbar. Vermuthlich enthielt der Flusspath wie gewöhnlich Chlor, möglicherweise auch die Schwefelsäure. Wenn das Gas nicht mehr ätzte, so enthielt es keine Flussäure mehr, sondern Fluorkiesel.

Die Gebrüder Knox zersetzten Fluorquecksilber mit Chlorgas in Flusspathgefässen, konnten aber, da jenes nicht

wasserfrei ist*), nur ein Gemisch von Flussäure und Chlorgas erhalten haben.

Ein Versuch mit dem von Finkener**) dargestellten wasserfreien Quecksilberfluorür und Brom in zugeschmolzener Glasröhre verlief unter starker Aetzung des Glases; die Zersetzung durch Brom war überdiess sehr unvollständig. Ein günstigeres Resultat wäre vielleicht bei diesem wie bei den folgenden Versuchen in einem Platinapparat zu erwarten, der geeignet ist, darin unter hohem Druck zu operiren.

Reinsch giebt an, beim Erhitzen von Kryolith ($3.\text{NaFl} + \text{Al}_2\text{Fl}_3$), Bleisuperoxyd und zweifach-schwefelsaurem Kali ein gefärbtes, bleichendes, nach Untersalpetersäure riechendes Gas erhalten zu haben. Hierbei könnte allerdings Fluor frei werden, weil kein Wasserstoff zugegen ist. Bei Wiederholung des Versuchs in einer Platinretorte mit nicht ganz reinen Materialien erhielt man dasselbe Resultat. Das frei werdende Gas enthielt nebst Sauerstoff noch Chlor und Untersalpetersäure. Bei Anwendung reiner Materialien trat nur noch eine Spur von Chlor auf, die vermuthlich aus dem Kryolith stammt. Der von mir untersuchte enthielt in der That Spuren davon***).

Leitet man über schmelzendes Fluorsilber, das sich in einem Platinschiffchen innerhalb einer Glasröhre befindet, Chlorgas, so entsteht Chlorsilber und Chlorplatin. Die Röhre wird an der erhitzten Stelle geätzt. Eine Methode, Fluorgas zu gewinnen, lässt sich auf diesen Versuch nicht gründen.

Da das Brom erhitztes Platin nicht angreift und sich in gewogener Menge bequem handhaben lässt, so wurde mit diesem die Zersetzung des trocknen Fluorsilbers versucht, 4 Grm. Fluorsilber wurden auf einem Platinschiffchen geschmolzen und mit 1,7 Grm. Brom in eine 2 Fuss lange Glasröhre eingeschlossen.

*) R. Finkener, Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1861, p. 21.

**) Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1860, p. 663.

***) Die Wahrnehmung eines bleichenden Gases mag hier vielleicht auf der nämlichen Täuschung beruhen, wie die Beobachtungen von A. Vogel und Lampadius, s. Gmelin I, 528 u. 627 unten.

Durch Hin- und Herjagen der Bromdämpfe über das mit glühenden Kohlen erhitzte Fluorsilber gelang es, sämtliches Brom verschwinden zu machen.

Da sich hierbei Bromsilber gebildet hatte, und die Glasröhre, ohne dass sie mit dem Fluorsilber in Berührung gekommen war, an der heissen Stelle geätzt wurde, so musste Fluor oder Bromfluor in Freiheit gesetzt worden sein.

Eine Wiederholung dieses Versuchs in einer geschlossenen Plantinröhre wäre desshalb von grossem Interesse*).

Die Zersetzung des Fluorsilbers durch hohe Temperatur allein scheiterte an dessen Beständigkeit. Es zersetzt sich nicht bei Temperaturen, die unter dem Schmelzpunkte des Silbers liegen. Beim Erhitzen in Glasgefässen wird Fluorkiesel und Sauerstoff in Freiheit gesetzt, während metallisches Silber zurückbleibt.

Fluorblei und Schwefel wirken nicht auf einander bei Temperaturen, die unter 140 Grad liegen. Erhitzt man noch stärker in zugeschmolzenen Glasröhren, so tritt die Kieselsäure in die Reaction ein.

Metallene Gefässe können wegen der Eigenschaften des Schwefels nicht angewendet werden.

Erhitzt man ein inniges Gemenge von Fluorblei und amorphem Phosphor in einer gläsernen Retorte über einem Gasbrenner, so wird nur an den vom Glase berührten Theilen unter Aetzung desselben das Fluorblei zersetzt; der meiste Phosphor destillirt unverändert ab. Leitet man den Dampf von gewöhnlichem Phosphor durch eine Glasröhre über glühendes Fluorblei, so wird letzteres zu Metall reducirt, die Röhre sehr stark geätzt, es entweichen sehr wenig saure Dämpfe, die sich nicht in einer auf —20 Grad erkälteten Vorlage condensiren lassen. Diese enthält einen weissen Ueberzug.

*) Vergl. die Versuche von Kämmerer d. Journ LXXXV, 457.

Davy und Dumas geben*) an, auf diese Weise ein Phosphorfluorür erhalten zu haben, das sie als rauchende Flüssigkeit beschreiben, dessen Zusammensetzung sie aber durch keine Analyse nachgewiesen haben.

Wenn hierbei Glasgefäße angewendet wurden, so ist wohl kaum wahrscheinlich, dass eine etwa gebildete Phosphorfluorverbindung nicht augenblicklich wieder vom heissen Glase zersetzt worden wäre, da schon das Phosphorchlorid hierbei sich zum Theil mit der Kieselsäure in Chlorsilicium umsetzt. Um so mehr ist diess von der Fluorverbindung zu erwarten, da die Verwandtschaft des Fluors zum Silicium eine so bedeutende ist.

Uebrigens geben auch Gay-Lussac und Thenard**) an, dass Fluorblei von Phosphordampf nur bei Gegenwart von Kieselsäure angegriffen werde.

Ein Phosphorfluorid scheint sich zu bilden, wenn man Fluorsilber im geschmolzenen Zustande den Dämpfen von Phosphorchlorid aussetzt. Das Fluorsilber befand sich auf einem aus Kryolith geschnittenen Schiffchen. Es bildet sich Chlorsilber. Das entstandene Phosphorfluorid wird aber sogleich vom heissen Glase zersetzt.

Auch aus Kryolith konnte durch Brom bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkte des Bleies kein Fluor entwickelt werden.

XVII.

Ueber Eisenoxyd in statu nascenti.

Von

Dr. L. C. Le Voir.

Zur weiteren Feststellung der Ansicht, dass Eisenoxyd bei seiner Bildung das Vermögen hat, Alkalien aus ihren Verbindungen frei zu machen***), kann ich folgende Facta mittheilen:

*) Gmelin I, p. 796.

**) Gmelin I, p. 797.

***) Dies. Journ. LXXXIV, 326.