

Chlorphosphor.

Das Phosphorchlorür entdeckten Gay-Lussac und Thénard 1808,

Chlorsefen.

das Phosphorchlorid H. Davy 1810; die Verbindung des Chlors mit Selen Berzelius 1817.

Chlorstickstoff.

Den Chlorstickstoff entdeckte Dulong 1812 (vergl. Seite 21), das

Chlorboron.

Chlorboron Berzelius 1824.

Die Verbindungen, welche nur Chlor und Kohlenstoff enthalten, sind erst in neuerer Zeit entdeckt worden; früher schon kannte man solche, wo neben diesen Bestandtheilen Wasserstoff oder Sauerstoff vorhanden ist. Die Verbindung des Chlors mit dem ölbildenden Gase (Del des ölzeugenden

Claychlorür.

Gases, Claychlorür) wurde durch Deiman, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh 1795 entdeckt, weshalb sie auch nachher noch manchmal als Del der holländischen Chemiker, liqueur des Hollandois, bezeichnet wurde (vergl. Seite 299). Zunächst wurde sie wieder un-

Chlorkohlenoxyd.

tersucht durch Robiquet und Colin 1816. — Das Chlorkohlenoxyd entdeckte J. Davy 1811 bei Gelegenheit der oben erwähnten Behauptung Murray's, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Chlor bilden in ihrer Einwirkung auf einander bei Sonnenlicht Kohlen säure (vergl. Seite 358). J. Davy zeigte, daß der von Murray angegebene Erfolg (Bildung eines Gases, das sich mit Ammoniakgas zu einem festen Körper verdichtet, welcher mit Salpeter- oder Schwefelsäure Kohlen säure entwickelt) auch ohne das Beisein von Wasserstoff eintritt, daß aber hier keine Kohlen säure gebildet wird, sondern eine gasförmige Verbindung von Kohlenoxyd mit Chlor, welche J. Davy Phosgen nannte (*φῶς*, Licht, *γεννάω*, hervorbringen); er zeigte weiter, daß die Zersetzung dieses Gases und die des Wassers, wenn jenes mit Ammoniak vereinigt und durch wässerige starke Säuren zerlegt wird, das Auftreten von Kohlen säure hervorbringen, daß aber in jener Ammoniakverbindung keine Kohlen säure enthalten ist, da Essigsäure aus ihr keine Kohlen säure austreibt.

Chlorkohlenstoff.

Robiquet und Colin hatten bereits wahrgenommen, daß das Del des ölbildenden Gases bei Berührung mit Chlorgas von diesem noch mehr aufnimmt, ohne indeß die Entstehung von Chlorkohlenstoff als Endresultat dieser Einwirkung zu erkennen. Faraday entdeckte 1821 die Darstellung verschiedener Verbindungen von Chlor mit Kohlenstoff, und ermittelte ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung.

Fluor.

Fluorspath.

Die mir bekannten älteren Nachrichten, welche man auf den Fluor-
spath beziehen kann, werden meist unsicher dadurch, daß man lange dieses

Mineral mit anderen verwechselt zu haben scheint. *Vasilius Valentinus* gegen das Ende des 15. Jahrhunderts spricht von farbigen Mineralien, welche er Flüsse nennt und als Steine ansieht, deren Farbe von einem Metallgehalt herrühre; er betrachtet sie somit als ein Mittel Ding zwischen (kein Metall enthaltenden) Steinen und *Markasiten* (Kiesen, metallhaltigen Mineralien). Zu solchen Flüssen scheint er namentlich die verschiedenen Varietäten des *Flußspaths* gerechnet zu haben; er sagt im 1. Buch seines letzten Testaments: »Man findet feine grüne, blaue, weiße, braune Flüsse, wie die *flores Metallorum* gewesen sein, die denn aus dreien *corporibus* gezogen sein. Sie mögten für Edelstein vertuschet werden, aber sie sind zu weich, und verzehren sich hierbei. — — Also sind die Flüsse ein Mittel zwischen den Steinen und *Markasiten*.« Deutlicher über den *Flußspath* spricht um die Mitte des 16. Jahrhunderts *Agricola* in seiner Schrift: *Bermannus sive de re metallica dialogus*. Der Inhalt dieser Schrift ist in die Form eines Gespräches zwischen *Bermannus*, einem unterrichteten Berg- und Hüttenmanne, und zwei gelehrten Ärzten, *Nicolaus Ancon* und *Johannes Naevius*, eingekleidet. Ueber eine gewisse Steinart (*Flußspath*) unterrichtet nun *Bermannus*: *Lapidus sunt gemmarum similes, sed minus duri; fluores, liceat mihi verbum e verbo exprimere, nostri metallici appellant, nec, meo iudicio, inepte; siquidem ignis calore, ut glacies solis liquescunt et fluunt. Varii autem et jucundi colores eis insident. Er lehrt nun, wie man den rothen *Flußspath* vom *Karfunkel* unterscheidet, und fährt fort: *Aliud genus videte, colore purpureo dilutiore. — — Tertium genus, ut hic cernitis, colore est candido. Quartum lutei coloris est, quintum cineracei, sextum subnigri; quinetiam quibusdam violaceus color est, aliquibus viridis, aliis flavus. Dum metalla excoquantur, adhiberi solent; reddunt enim materiam in igne non paulo fluidiorem. Also wurde damals schon der *Flußspath* als Zuschlag bei dem Schmelzen der Erze angewandt. In gleicher Beziehung erwähnt desselben *Libavius* in seiner *Alchymia* (1595); *fluor mineralis* bedeutet bei ihm meist den *Flußspath*.**

Der Eigenschaft des *Flußspaths*, durch Erwärmung noch vor dem Erglühen leuchtend zu werden, wird zuerst erwähnt in einer Abhandlung von *J. F. Elsholz* über die verschiedenen Arten *Phosphor*, in den *Ephe-meriden* der Gesellschaft deutscher Naturforscher 1677. Er spricht hier

nämlich auch von einem smaragdfarbigen Phosphor (grünem Flußspath), welcher leuchte, wenn man kleine Stückchen davon auf einem Blech erhitzte. Leibniz sagt in der Geschichte der Entdeckung des Phosphors, welche er 1710 in den Schriften der Berliner Akademie gab, diese Eigenschaft des Flußpaths habe er schon vor längerer Zeit beachtet; er nannte dieses Mineral deshalb auch Thermophosphorus.

Flußsäure.

Die ersten Versuche, welche in weiterer Ausbildung eine eigenthümliche Säure des Flußpaths hätten anzeigen können, sind Beobachtungen, daß dieses Mineral, mit starken Säuren gemischt, auf Glas ägend wirkt. Schon 1670 soll ein nürnbergischer Künstler, Heinrich Schwannhardt, mittelst Flußpath Zeichnungen erhaben auf Glas geätzt haben, und ein gewisser Matthäus Pauli wußte schon 1725 aus rauchender Salpetersäure und Flußpath ein Aetzwasser auf Glas zu bereiten.

Eine chemische Untersuchung des Flußpaths versuchte indeß erst Marggraf (Schriften der Berliner Akademie, 1768). Er destillirte Flußpath mit Bitriolöl in einer gläsernen Retorte, und sah in dem Wasser der Vorlage eine Erde zum Vorschein kommen. Er schloß, die Schwefelsäure scheide aus dem Flußpath eine flüchtige Erde ab. Scheele wiederholte 1771 diesen Versuch und beurtheilte den Erfolg dahin, die Schwefelsäure entwickle aus dem Flußpath eine eigenthümliche Säure, welche in diesem Mineral an Kalk gebunden gewesen sei; die neue Säure habe aber die Eigenschaft, mit dem Wasser Kieselerde zu bilden. Diese Säure glaubte Priestley 1775 im reinen Zustande dargestellt zu haben, als er das aus Flußpath und Schwefelsäure in einer Glasretorte sich entwickelnde Gas über Quecksilber auffing; er machte darauf aufmerksam, wie bei dieser Operation das Glas der Retorte ganz zerfressen wird, ohne jedoch zu vermuthen, daß ein Bestandtheil des Glases in die Zusammensetzung der entstehenden Luftart eingehen könne. Daß die Kieselerde, welche bei der Berührung dieses Gases mit Wasser zum Vorschein kommt, nicht neu zusammengesetzt, sondern nur aus ihrer Auflösung in Flußpathsäure ausgeschieden werde, und eigentlich aus den angewandten Glasgefäßen stamme, vermuthete zuerst der Botaniker Ehrhart zu Hannover 1778 in einem Briefe an Scheele. Zu gleicher Zeit erhielt dieser Letztere von J. C. F. Meyer in Stettin die Nachricht, daß die Resultate mit der Flußsäure alle anders ausfallen, wenn man statt gläserner Gefäße bleierne

nehme. Scheele nahm darauf hin die Versuche noch einmal vor, und fand es 1781 bestätigt, daß die aus Flußspath mit Schwefelsäure sich entwickelnde Säure mit Wasser keine Kieselerde bildet, wenn bei der Bereitung die Flußsäure nirgends mit kieselhaltigen Substanzen in Berührung kam. — Unabhängig von diesen Untersuchungen gelangte Wiegleb 1781 zu demselben Resultate, indem er den Gewichtsverlust, den die Glasretorte bei der Bereitung von Flußsäure erleidet, mit dem Gewichte der in der Vorlage sich ausscheidenden Kieselerde verglich.

Die meisten Chemiker erkannten jetzt an, daß die Säure des Flußspaths die Kieselerde des Glases auflösen könne und sie bei der Berührung mit Wasser wieder fallen lasse. Nur *Uchar*d vertheidigte noch 1785 die *Marggraf'sche* Ansicht, der Flußspath enthalte eine flüchtige Erde; ihn widerlegte *Scheele* 1786 (welcher hier auch die Beobachtung publicirte, daß kohlensaures Alkali den Flußspath beim Schmelzen zersetzt). Dagegen waren viele Chemiker schon länger der Meinung, die Säure des Flußspaths sei keine eigenthümliche, sondern nur eine schon länger bekannte, durch Beimischungen verlarvte Säure. So hatte *Sage* 1772 behauptet, sie sei eine Art Phosphorsäure, wobei er auf das Phosphoresciren des erhitzten Flußspaths hinwies; ein anderer Chemiker unter dem pseudonymen Namen *Boulangier* (es soll *d'Arcet* gewesen sein) hielt sie 1778 für eine Art Salzsäure; *Priestley* und *Monnet* 1777 für Bitriolsäure, welche durch gewisse Bestandtheile des Flußspaths zu einer Luftart verändert werde, die dann mit Wasser Kieselerde bilde. Gegen *Boulangier* und *Monnet* vertheidigte *Scheele* 1780 die Eigenthümlichkeit der Flußsäure, die auch bald anerkannt wurde.

Es fehlte indeß noch viel, daß man die Flußsäure in reinerer Gestalt untersuchen konnte. Im Anfang hielt man das Fluorkieselgas dafür (*Priestley* z. B. nannte dieses fluor acid air); noch 1781 betrachteten Viele als eine Auflösung der Säure in Wasser die Flüssigkeit, welche man von der Kieselerde abfiltrirte, wenn das vorhergehende Gas mit Wasser zersetzt worden war (die Kieselfluorwasserstoffsäure). Daß auch diese Flüssigkeit noch Kieselerde enthalte, bemerkten zwar schon *Priestley* und *Scheele*, und Letzterer erkannte richtig den Niederschlag, welchen sie mit Kali giebt, als eine Art Tripelverbindung, worin Flußsäure, Kieselerde und Kali enthalten seien. Selten nur wurde die Flußsäure ganz frei von Kieselerde dargestellt; *Scheele* wollte dies mittelst einer zinnernen Retorte und einer inwendig mit Wachs

Flußsäure. überzogenen gläsernen Vorlage erreichen; G. Wenzel wandte dazu 1783 bleierne Gefäße, Scopoli 1784 silberne, inwendig vergoldete an.

Die Flußsäure wurde übrigens von den ersten Antiphlogistikern der Analogie nach als sauerstoffhaltig angesehen. Diese Ansicht änderte sich ab in Folge der neuen Betrachtungen, welche über die Chlorverbindungen aufgestellt wurden. — Gay=Lussac und Thénard machten im Anfang des Jahres 1809 Versuche bekannt, die Flußsäure zu zersetzen; um sich diese Substanz zuvörderst rein zu verschaffen, wollten sie sie aus dem Flußspath mittelst Boraxsäure in der Hitze abscheiden, und sie entdeckten so das Fluorborongas; durch Behandlung des Flußspaths mit Vitriolöl stellten sie zuerst die möglichst wasserfreie Flußsäure dar. Die Resultate ihrer Zersetzungsversuche mittelst Kalium konnten damals noch nicht gehörig erklärt werden, da man das Fluorkieselgas noch für flußsaures Gas, welches nur Kieselerde aufgelöst enthalte, hielt. Diese Zersetzungsversuche erörterten Gay=Lussac und Thénard noch mehrmals, in den Memoiren der Société d'Arqueil 1809, und in ihren Recherches physico-chymiques 1811. Auch H. Davy hatte schon zu Ende des Jahres 1808 Versuche über die Zersetzung der Flußsäure angestellt, die jedoch gleichfalls zu keinem bestimmten Resultate führten; auch er hatte bei der Erhitzung des Flußspaths mit Boraxsäure die Bildung des Fluorborons (seiner damaligen Ausdrucksweise nach boraxsäurehaltiger Flußsäure) wahrgenommen.

Weder aus Gay=Lussac's und Thénard's, noch aus H. Davy's Versuchen war mit Sicherheit hervorgegangen, was man als das Radical der Flußsäure anzusehen habe. Als Wasserstoffsäure, der Salzsäure analog, betrachtete sie zuerst Ampère, einer der ersten Anhänger von Davy's chloristischer Theorie in Frankreich, bald nach der Aufstellung der letztern, noch 1810. Ampère theilte seine Ansicht an H. Davy mit, der sie billigte, und 1813 durch mehrere Versuche unterstützte; es wurde seitdem die Existenz eines dem Chlor ähnlichen Elements, des Fluors, angenommen. Deffentlich sprach sich Ampère darüber erst 1816 aus, wo er in einem Versuche einer naturgemäßen Classification das Fluor neben das Chlor und das Jod stellte. Die Discussion, ob die Flußsäure als Sauerstoff- oder Wasserstoffsäure zu betrachten sei, fällt nun ganz mit der über die Constitution der Salzsäure zusammen, über welche soeben ausführlicher berichtet worden ist. — Ampère verwarf übrigens den Namen Fluor als zu schwer aussprechbar und zu Mißverständnissen Anlaß gebend,

indem die Bezeichnung Fluorsäure nach der ältern (antichloristischen) Ansicht eine der Salzsäure entsprechende Wasserstoffsäure, nach der neuern (chloristischen) eine der Chlorsäure entsprechende Sauerstoffsäure bedeuten müsse; er schlug statt Fluor die Bezeichnung Phlor vor (von φθόρος, zerstörend), welche jedoch nur sehr Wenige angenommen haben.

Das Fluorboron und Fluorkieselgas war indeß durch J. Davy 1812 genauer bearbeitet worden, und Berzelius erweiterte die Kenntniß der Fluorverbindungen noch beträchtlich durch eine 1823 publicirte Untersuchung.

Morehini entdeckte 1803 das Vorkommen des Fluors in fossilem Eisenstein, und nachher im Schmelz der Zähne; Berzelius wies es dann in den Knochen nach. — Die Anwendung der Flußsäure zur Mineralanalyse lehrte Berzelius 1823.

Ueber die Arbeiten, welche das Jod und das Brom kennen lehrten, ist hier nur kurz zu berichten. — Das Jod wurde den Chemikern gegen das Ende des Jahres 1813 allgemeiner bekannt, ob es gleich schon früher entdeckt worden war. Courtois, ein Salpetersieder zu Paris, hatte diesen Körper 1811 in der Soda gefunden, welche aus der Asche von Strandgewächsen bereitet war, und er hatte ausgemittelt, daß der neue Körper mit Ammoniak behandelt ein detonirendes Pulver gebe. Er machte seine Entdeckung an Clément und Desormes bekannt, welche die neue Substanz 1813 untersuchten. Clément gab die erste öffentliche Nachricht über das Jod in einer Sitzung des französischen Nationalinstituts im November 1813; er machte H. Davy damit bekannt, als dieser 1813 nach Paris kam; und als ihn andere Geschäfte von der Untersuchung des Jods abzogen, veranlaßte er Gay-Lussac, sie vollständiger auszuführen. — Die fragliche Substanz selbst wurde von Anfang an, wo über sie Mittheilungen gemacht wurden, als Jod bezeichnet; diesen Namen gab ihr Gay-Lussac wegen der violetten Farbe ihres Dampfes (ιωειδής, veilchenfarbig); H. Davy gebrauchte die Bezeichnung violaceous gas. Den Namen Jod veränderten die Engländer nachher in Jodine, um ihn mit Chlorine übereinstimmend zu machen.

In der ersten Mittheilung von Clément über seine und Desormes' gemeinschaftlichen Versuche wurde die Existenz der Jodwasserstoffsäure und der Verbindungen des Jods mit Phosphor und Schwefel an-