

DE EIGENSCHAPPEN VAN FLUOOR.

DOOR

Dr. G. DOYER VAN CLEEFF.

De getrouwe lezers van het *Album* zijn er niet onkundig van gelaten, dat HENRI MOISSAN, hoogleeraar in de scheikunde aan de *École de pharmacie* te Parijs, den 26sten Juni 1886 voor het eerst met zekerheid het gas *fluor* verkreeg. Herhaalde referaten in het *Bijblad* getuigden sinds dien tijd van den volhardenden arbeid van MOISSAN en van eenige zijner leerlingen; nu eens waren het natuurkundige eigenschappen, dan weder was het de werking op andere stoffen of eene nieuwe fluorverbinding, waarvoor de aandacht moest worden gevraagd. Deze arbeid heeft aan MOISSAN het lidmaatschap van de *Académie des sciences* bezorgd, een bewijs van hulde, waarmede ongetwijfeld elk deskundige in binnen- en buitenland heeft ingestemd; immers zijn naam wordt overal met eere genoemd.

Nu de *Ann. de Chim. et de Phys.* eenige maanden geleden weder een omvangrijk opstel gaven over het fluor en daarin tal van vroegere kleinere mededeelingen werden samengevat en met nieuwe tot een geheel verenigd, mag een overzicht van den inhoud daarvan hier niet ontbreken. De plaats van het fluor in het geheel der grondstoffen is nu voor goed vastgesteld; van zijne werking op andere grondstoffen en op tal van verbindingen wordt een overzicht gegeven, zóó rijk en veelomvattend, dat de onbekende van gisteren geheel uit het schemerdonker in het heldere licht overging.

Zoo is dan nu van het fluor, het lang verwachte, het meer dan eens door verzienden als op komst zijnde aangekondigde, voor alle belangstellenden een duidelijk beeld geteekend. Een bleek groenachtig-

geel gas, nog niet anderhalf maal zoo zwaar als de lucht (het s. g. ten opzichte van lucht is 1.265), met een onaangename reuk en eene zóó gevaarlijke werking op de ademhalings-organen, dat een kortstondig verblijf in lucht, die slechts eene geringe hoeveelheid er van bevat, de longen geweldig aantast en het slijmvlies, dat de neusholte bekleedt, acht of veertien dagen tot werkeloosheid veroorzaakt, zietdaar de nieuwelings onder de gassen. De krachtige en schadelijke werking op de slijmvliesen is een gevolg van de groote hoeveelheid scheikundig arbeidsvermogen, waarover de deeltjes of molekulen fluoor beschikken. Geen grondstof, die zulke krachtige werkingen vertoont.

De zuurstof van de lucht moge veel metalen doen roesten en de oorzaak van tal van langzame scheikundige veranderingen zijn, door het fluoor wordt dit gas op den achtergrond geschoven. Immers betrekkelijk gering is het aantal metalen, die, zooals magnesium doet, in zuurstof kunnen verbranden; in fluoor verbranden chroom, mangaanhoudend gietijzer, zink, tin, lood reeds bij een geringe verwarming, terwijl ijzer, koper, zelfs zilver bij dof roodgloeihitte in fluoor tot fluoriden verbranden. Goud, platina, palladium, iridium en ruthenium, evenals zilver *edele metalen* genoemd omdat zij zich in geen enkele omstandigheid rechtstreeks met zuurstof tot oxyden vereenigen, gaan bij dofroodgloeihitte in fluoor gemakkelijk daarmede tot fluoriden over. Dat de metalen kalium en anderen, die de aanraking met zuurstof niet kunnen verdragen zonder daarbij van aard te veranderen, ook door fluoor hevig worden aangetast, spreekt wel van zelf.

Alle stoffen, die in zuurstof branden, branden met veel feller gloed in fluoor. Zwavel b.v. smelt onmiddellijk, wanneer zij met fluoor in aanraking komt en weldra ontbrandt de gesmolten zwavel, zonder dat het noodig is haar aan te steken, zooals bij het gebruik van brandende zwavel, bij het misschien verouderde zwavelen van flesschen, noodig is. Broom en jodium, twee grondstoffen die met fluoor tot ééne groep worden gebracht, ondergaan de werking daarvan even als phosphorus, boor en kiezel doen; steeds heeft onder vuurverschijnselen de vorming van nieuwe verbindingen plaats. Met waterstof vereenigt fluoor zich op eene krachtiger wijze dan eenige andere grondstof; knalgas, een mengsel van zuurstof en waterstof, behoeft de aanraking met een vonk of eene vlam om tot waterdamp te verbranden; chloorknalgas, een mengsel van chloor en waterstof, kan door het arbeidsvermogen van eene vlam, van een zonnestraal of van

magnesiumlicht zóódanig worden getroffen, dat zich onder eene aanzienlijke warmte-ontwikkeling uit chloor en waterstof zoutzuur vormt; het fluor is zichzelf genoeg. Arbeidsvermogen van vreemden heeft het niet noodig om zich met waterstof tot vloeispaatzuur te kunnen verbinden; deze vereeniging komt dadelijk tot stand, wanneer de twee gasen met elkander in aanraking komen. Wanneer men een glazen buisje, waaruit aan het eene einde fluor uitstroomt, met dat open einde in eene klok met waterstof brengt, vertoont zich hier dadelijk eene vlam. De hoeveelheid warmte, die deze vlam verspreidt, getuigt van de hoeveelheid arbeidsvermogen, die het fluor in zich bevat. Wil men de hoeveelheden warmte, die de verbinding van de vier halogenen fluor, chloor, broom en jodium met waterstof voortbrengt, met elkander vergelijken, dan doet MOISSAN daarvoor de volgende cijfers aan de hand:

Fl + H = H Fl(gas).....	+ 38.6 cal.
Cl + H = H Cl(gas).....	+ 22.0 »
Br + H = H Br(gas).....	+ 13.5 »
J + H = H J(gas)....	— 0.8 »

Onder de grondstoffen, die nog dikwijls *niet-metalen* of *metalloïden* worden genoemd, waren zuurstof, chloor, stikstof tot nog toe die, waar fluor geen werking op scheen uit te oefenen. MOISSAN meent tusschen fluor en zuurstof in den eigenaardigen toestand van ozon eenige werking waar te nemen. Vindt dit vermoeden nadere bevestiging, dan zou dus deze grondstof in den éénen allotropischen toestand vatbaar zijn voor de werking van fluor, terwijl zij in den anderen toestand daar tegen bestand is. Dit komt ook voor bij koolstof. Amorphe koolstof, uit lampzwart afgezonderd, en lichte houtskool gloeien, nadat zij bij de gewone temperatuur in fluor zijn gebracht; zal zulks met dichtere houtskool ook gebeuren, dan moet deze van te voren tot 50° à 60° worden verhit; graphiet uit gietijzer en graphiet van Ceylon hebben van te voren eene verhitte toestand tot helderroodgloeihitte nodig, zullen zij zich met fluor verbinden; diamant veranderde tot nog toe in fluor niet, ook niet, nadat hij van te voren eenige oogenblikken roodgloeïend was geweest.

Van de verbindingen, die door MOISSAN op de proef werden gesteld, en die deze proef niet konden doorstaan, noemen wij water, zwavelwaterstof, zwaveldioxyde, zwavelzuur, zoutzuur, jood- en broomwaterstofzuur, salpeterzuur, ammonia, watervrij phosphorzuur, kiezel-

zuur, oxyden van tal van metalen, keukenzout en andere chloriden, broomkalium, joodkalium, cyaangas, cyaankalium, geel- en roodbloedloogzout, soda, koolzure kalk, chloroform en jodoform, alkohol, aldehyd, chloral, mierenzuur en azijnzuur; bij de laatste zuren was de inwerking van fluoor zóó hevig, dat elke gasbel, die door de vloeibare zuren wordt gevoerd, de aanleiding tot eene duidelijke ontbranding werd.

Kort is de lijst der stoffen, die onder de aanraking met fluoor blijven wat zij zijn; daartoe behooren o. a. koolzuur, koolmonoxyde, salpeter, ammoniumnitraat en dubbelkoolzure potasch.

Geweldig is dus de werking van de grondstof fluoor; tal van bezwaren moesten worden overwonnen, herhaalde mislukte pogingen moesten worden gedaan, voordat MOISSAN haar aan de wereld voorstellen kon. Toch had zij haar komst reeds lang van te voren aangekondigd en was zij in den geest reeds door velen aanschouwd. Enkele van hare verbindingen had zij als hare herauten vooruit gestuurd en uit de werkingen van die verbindingen, als het ware de berichten die zij aan haar herauten had opgedragen, had men reeds omtrent haar eigen wezen bij redeneering gevolgtrekkingen kunnen maken.

De verbinding, die wel het krachtigst getuigde, was het vloeispaatzuur, dat in den vorm van een gas door verwarming van het vloeispaat en zwavelzuur verkregen werd en dat reeds sinds lang tot het etsen van glas gebezigd werd. BERZELIUS zegt althans in zijn leerboek der scheikunde, dat SCHWANKHARD te Neurenberg reeds in 1670 de kunst verstond om door middel van vloeispaat en zwavelzuur in glas te etsen. SCHEELE toonde later aan, dat een eigenaardig zuur de oorzaak van dat etsen was; GAY-LUSSAC en THÉNARD bereidden het eerst vloeispaatzuur in 1810 in zuiveren toestand.

Daat dit zuur eene waterstofverbinding was bleek duidelijk aan verschillende werkingen, waarbij waterstof of water ontstond; maar waarvan was het eene waterstofverbinding? Volgens de opvatting van dien tijd moest het eene verbinding van water met een oxyde zijn, daar dit toch met alle destijds bekende zuren het geval was of liever het geval moest zijn, want de pretensie van H. DAVY, dat zoutzuur de eenige uitzondering op dezen regel zou zijn, was voor velen te bizar om redelijk te kunnen zijn. DAVY bleef evenwel aan die dwaling vasthouden; hij hield nu eenmaal zoutzuur voor eene verbinding van de grondstoffen waterstof en chloor. De minderheid had ook hier gelijk; de waarheid was aan den kant van DAVY, en hoe

hardnekkig, hoe hartstoehtelijk, hoe ijverig ook door zijne tegenstanders naar de fouten in zijne waarnemingen werd gezocht, hun zoeken was te vergeefs; zij zelve waren het, die door het kijkglas van hunne meening hunne eigen waarnemingen met een beneveld oog beschouwden.

Deze strijd was nog niet beslist, toen AMPÈRE aan DAVY twee later beroemd geworden brieven schreef. De fransche natuurkundige, wiens afgetrokkenheid in dagelijksche zaken bekend was, zag hier scherper dan vele zoogenaamd »deskundigen”. De bewijsgronden van DAVY schenen hem deugdelijker dan die der tegenpartij; de meening, dat het chloor van zoutzuur, wanneer het op zichzelf bestond, eene grondstof en geen oxyde was, was ook de zijne. En voorts zag hij tusschen het vloeispaatzuur en het zoutzuur zóó groote overeenkomst, dat wat van het laatste gold ook voor het eerste zeer waarschijnlijk moest zijn, namelijk dat ook vloeispaatzuur moest bestaan uit tweeërlei bestanddeelen, waarvan het ééne waterstof was en het andere... eene vooralsnog onbekende. Dezelfde onbekende kwam naast calcium in vloeispaat en naast kiezel in een eigenaardig gas voor. AMPÈRE stelt in een der beide brieven den naam *fluor* voor die onbekende voor. Die naam is gebleven tot op dezen dag; fluoorverbindingen werden in elk leerboek over scheikunde genoemd; de eigenschappen van die onbekende kwamen als het ware in eene schemering zich vertoonen; thans laat MOISSAN er het volle licht op vallen.

Gelukkiger dan vele anderen, die ook aan het opsporen van het fluoor een gedeelte van hunne beste krachten hebben gewijd en waarvan sommigen hunne gezondheid er bij hebben ingeboet, is MOISSAN er in geslaagd den weg te vinden, waarlangs die gasvormige grondstof te voorschijn moet treden uit de verbindingen, waarin zij zich schuil had gehouden. Reeds vroeger werd daaromtrent in dit tijdschrift gemeld, dat de elektrolyse van eene vloeibare verbinding van fluoorwaterstof en fluoorkalium, waarin naar evenredigheid eene groote hoeveelheid van het eerste bestanddeel aanwezig is, het middel is, waardoor men fluoor verkrijgt.

De U-vormige buis van platina heeft een inhoud van 160 cM³ en kan bij de proef ongeveer 100 cM³ van het zuur bevatten; platina-draden, die als elektroden dienen, zijn aan het benedeneinde knodsvormig verdikt en hangen met dat einde in het zuur; bovenaan zijn zij vastgeklemd in stoppen van vloeispaat, waardoor zij van het overige platina van den toestel geïsoleerd zijn. Tijdens de electrolyse

staat de geheele toestel in methylchloride, dat langzaam verkookt en dus de temperatuur op -23° houdt. Eene batterij van 26 à 28 Bunsensche elementen, die in eene reeks opgesteld waren, leverde den noodigen stroom, waardoor het zuur in waterstof en fluoor ontleed wordt. Deze ontleding gaat in het begin niet regelmatig voort. Het platina wordt door het ontwikkelde fluoor aangetast; langzamerhand zet zich op den bodem eene zwarte massa af, die uit kalium, platina, fluoor of fluoorwaterstof bestaat; na verloop van een of twee uren gaat de ontwikkeling regelmatiger. Het vrijworden van fluoor en van waterstof schijnt dus niet alleen door de electrolyse van fluoorwaterstof te kunnen worden verklaard.

De opbrengst aan fluoor bedroeg in de genoemde omstandigheden 3 à 4 L. per uur. Het gas werd voor de proeven, waarvan de uitkomst boven in uittreksel werd medegedeeld, volkomen van aanhangende dampen van fluoorwaterstof of vloeispaatzuur gezuiverd.

Heeft MOISSAN zich altijd aan deze bereiding gehouden, hij ziet de mogelijkheid, dat men het fluoor later anders en misschien gemakkelijker zal kunnen bereiden. Zilverfluoride is een goede geleider van electriciteit, smelt reeds bij 435° en zal dus gemakkelijk door een galvanischen stroom kunnen worden ontleed. Een hooger fluoride van phosphorus kan bij eene lagere temperatuur door toevoeging van fluoor aan een lager fluoride worden gemaakt; bij eenige verhitting wordt het weder ontleed en ook daarvan zal men misschien eenmaal gebruik weten te maken.

Bindelijk wenschen wij met een enkel woord melding te maken van de vergelijking, die MOISSAN maakt tusschen de verbindingen van fluoor en die van chloor.

Dat het fluoor onder de grondstoffen zijne verwanten vindt in chloor, broom en jodium en dat van deze drie het chloor in zijne natuurkundige en in zijne scheikundige eigenschappen het naast bij fluoor komt, mag als bekend worden ondersteld. Aan de orde wordt hier gesteld de vraag, in hoeverre verbindingen, waarin deze stoffen als elementen aanwezig zijn, in haar uitwendig voorkomen en in hare manieren die familiebetrekking tot fluoor en tot chloor nog vertoonen. Is het aan zulke stoffen te bemerken, of zij fluoor- of chloorverbindingen zijn, zonder dat het noodig is haar eene scheikundige verandering te laten ondergaan? Is b. v. het smeltpunt van vaste, het kookpunt van vloeibare, de spankracht van gasvormige verbindingen

bij eene bepaalde temperatuur een kenmerk, waaruit dat kan worden afgeleid?

Is dit wel het geval, dan moet eene fluorverbinding bij eene lagere temperatuur smelten, bij eene lagere temperatuur koken, bij dezelfde temperatuur als gas eene grotere spankracht bezitten dan de chloorverbindingen, waaraan de samenstelling van die van de eerste beantwoordt, daar toch chloor bij afkoeling veel eerder vloeibaar wordt dan fluor.

Inderdaad zijn er vele stoffen, waarbij een dergelijk verschil uitkomt. Tegenover fluoriden van phosphorus, koolstof, boor, kiezel en zwavel, die allen bij de gewone temperatuur gassen zijn, staat een vloeibaar phosphoruschloride, dat bij 78° kookt, en een ander vast phosphorchloride dat bij ongeveer 148° kookt, staan vloeibare chloriden van koolstof, boor, kiezel en zwavel, die bij 78° , $18^{\circ}5$, 59° en 139° koken. Arseenfluoride kookt bij 63° , arseenchloride bij 134° ; en wil men de verbindingen met broom, dat bij de gewone temperatuur vloeibaar is en dus aan zijne verbindingen weder een hooger kookpunt mededeelen zal, ook in de vergelijking opnemen, arseenbromide kookt bij 220° .

Waar men de oorzaken der dingen wenscht te leeren doorgronden, zou men zich allicht gelukkig achten bij de schrede, die hier op dezen weg vooruit schijnt gedaan. De eigenschappen der verbindingen eenmaal te kunnen afleiden uit de natuur der samenstellende elementen, het zou inderdaad eene groote schrede voorwaarts zijn. En toch maant dezelfde vergelijking tusschen fluor- en chloorverbindingen, waarin men hier eene vingerwijzing zou willen zien dat men zich op den rechten weg bevond, den mensch tot omzichtigheid in zijn oordeel.

Immers de verbindingen van waterstof en van tal van metalen geven juist het tegengestelde te zien. Zoutzuur, de verbinding van chloor en waterstof, is bij de gewone temperatuur een gas, terwijl vloeispaatzuur, de verbinding van fluor en waterstof, eene vloeistof is, die bij $19^{\circ}5$ kookt. Keukenzout of chloornatrium begint bij roodgloeihitte te verdampen, fluoornatrium vervluchtigt dan nog volstrekt niet; aluminiumchloride is bij 350° geheel gasvormig, terwijl aluminiumfluoride zelfs bij roodgloeihitte geen dampen afgeeft. Iets dergelijks is bij de ijzer- (ferri-) verbindingen het geval.

Ook bij de smeltpunten van chloor- en fluorverbindingen van metalen komen feiten voor, die wij onregelmatigheden zouden noemen,

wanneer wij zoo onvoorzichtig waren, om alleen daar een regel te willen zien, waar die regel onder het bereik van ons begrip valt.

MOISSAN noemt daarvan de volgende voorbeelden:

kaliumchloride	smeltpunt	738°;	kaliumfluoride	smeltpunt	789°.
natriumchloride	»	772°;	natriumfluoride	»	902°.
rubidiumchloride	»	719°;	rubidiumfluoride	»	753°.
calciumchloride	»	719°;	calciumfluoride	»	902°.
strontiumchloride	»	825°;	strontiumfluoride	»	902°.
lithiumchloride	»	598°;	lithiumfluoride	»	801°.
zilverchloride	»	260°;	zilverfluoride	»	435°.

Hier vindt men tusschen de eigenschappen der verbindingen een onderscheid, beantwoordend aan dat tusschen fluoor en chloor; elders valt het onderscheid in tegengestelden zin uit. Bij de verbindingen van de zoogenaamde *niet-metalen* of *metalloïden* de overeenkomst en bij de metalen het verschil.

Spottend met al onze opvattingen en begrippen zou men het feit haast noemen, dat nu juist van tal van organische fluoor- en chloorverbindingen het smeltpunt en het kookpunt van de eerste lager zijn dan die van de laatste. Zoo zijn b.v. de kookpunten

van aethylfluoride : — 32°;
» aethylchloride : + 12°.

van propylfluoride + 2°; van isopropylfluoride : — 5°.
» propylchloride 46°; » isopropylchloride : — 36°.

fluoroform : een gas; fluoral: een gas.
chloroform: 63°; choral: 94°.

Spottend met onze opvattingen noemden wij dit feit, daar wij toch gewoon zijn de overige bestanddeelen van deze organische verbindingen samen te vatten als een zoogenaamd *alkoholradikaal* (aethyl, propyl enz.) en daar wij recht meenen te hebben om deze *alkoholradikalen* met de deeltjes der metalen te vergelijken, zooals deze in de verbindingen der metalen voorkomen. En nu stemmen deze chloriden en fluoriden van de *alkoholradikalen* juist weder met die der *niet-metalen* of *metalloïden* overeen en wijken zij dus van die der metalen af.

Het belangrijke opstel van MOISSAN eindigt dus met eene vermaning tot bescheidenheid. Laten wij ook daarmede ons voordeel doen.