
ANNALEN DER PHYSIK.

JAHRGANG 1824, ZEHNTES STÜCK.

I.

*Untersuchungen über die Flußspathsäure und deren
merkwürdigsten Verbindungen;*

VON

J. J. BERZELIUS *).

(Dritte Abtheilung; Fortsetzung der Abhandlung im Heft 2.

Bl. 77. p. 169.)

B. Flußspathsaure Boraxsäure; Fluobor säure und deren Verbindungen mit Salzbasen.

Die ausgezeichneten Eigenschaften einer starken und ätzenden Säure, welche die sogenannte Fluobor säure im concentrirten Zustande besitzt, gaben seit der ersten Kenntniß ihrer Existenz Veranlassung sie als eine Doppelsäure zu betrachten, welche die Neigung habe mit Basen Doppelsalze von *zwei* Säuren und *einer* Basis zu bilden. Diese Eigenschaft kommt ihr zwar auch in einem weit höheren Grade zu, als der flußspathsauren Kiesel Erde; allein ihre ausgezeichnetste

*) Aus der Handschrift übersetzt von Dr. F. Wöhler.

Neigung ist so wie die der letzteren, Doppelsalze von einer Säure mit zwei Basen hervorzubringen, von welchen letzteren die Boraxsäure eine vorstellt. Weiterhin werde ich zeigen, daß es eine Klasse von Salzen dieser Art giebt, die nach den Gesetzen der entsprechenden Kieselsalze gebildet sind.

Ich übergehe hier die Beschreibung der Fluobor- säure, da wir sie schon durch die Versuche von Gay- Lussac und Thenard, so wie durch die von John Davy kennen. Ein Umstand ist jedoch diesen Na- turforschern entgangen, nämlich, die Zersetzung des Fluoborensäuregases durch Wasser. Wir haben vorher gesehen *), daß das Wasser ein Drittel der Kieselerde aus ihrer gasförmigen Verbindung mit Flußspath- säure abscheidet, was man ohne Schwierigkeit beob- achten kann, da die Kieselerde fast unlöslich ist. Das- selbe geht nun mit der Boraxsäure vor, kann aber nicht so leicht bemerkt werden, da sie sich, aus der Verbindung mit Flußspathsäure geschieden, in Was- ser aufgelöst erhält. Ich bereitete Fluoborensäuregas aus Flußspath, Boraxsäure und Schwefelsäure, nach der von J. Davy gegebenen Vorschrift, und fing das Gas in Wasser auf. Die Flüssigkeit wurde bald warm, und nach und nach bildete sich in derselben ein Nieder- schlag, welcher der Kieselerde so ähnlich war, daß ich anfänglich glaubte, er rühre von einem Quarz- gehalt des Flußspathes her; aber er löste sich in rei- nem Wasser auf und verhielt sich wie Boraxsäure. Ich ließ hierauf die Flüssigkeit langsam erkalten, wo- bei eine nicht unbedeutende Menge Boraxsäure in den

*) a. a. O. p. 177.

gewöhnlichen Krytallfchuppen anſchofs. Durch Verdampfung der Flüſſigkeit bei einer ſehr gelinden Wärme und darauf erfolgenden Abkühlung, wurde noch mehr Boraxſäure erhalten. Wenn dagegen die Flüſſigkeit ohne vorhergegangene Abkühlung verdampft wird, ſo läßt ſich die Säure, ohne daß ſie Boraxſäure abſetzt, concentriren, und bei höherer Temperatur ohne Rückſtand verflüchtigen, zum Beweiſe, daß bei einem gewiſſen Grade der Concentration, die Verbindung wiederum gebildet wird, welche vom Waſſer zerſetzt ward. Die concentrirte ſaure Flüſſigkeit, welche man durch Sättigung des Waſſers mit dem Gaſe bekommt, enthält ohne Zweifel Fluſſſpathſäure und Boraxſäure in demſelben Verhältniſſe, nach welchem ſie im Gaſe vereinigt ſind, denn im entgegengeſetzten Falle hätte man die Abſcheidung der Boraxſäure bemerken müſſen, wenn dieſe in der concentrirten Flüſſigkeit Statt fand.

Durch direct analytiſche Verſuche die Zuſammenſetzung der gasförmigen Fluoborſäure auszumachen, ſo wie die Menge der Boraxſäure zu beſtimmen, welche bei Auflöſung des Gaſes in Waſſer frei wird, iſt unmöglich, und im Allgemeinen würden die Zuſammenſetzung der Fluoborſäure und die Verhältniſſe ihrer Verbindungen mit anderen Körpern zwei der ſchwerſten Probleme für die chemiſche Analyſe geblieben ſeyn, wenn nicht die Kenntniß der kieſelhaltigen Fluſſſpathſäure vorhergegangen, und ſie mit dieſer in ihren Eigenſchaften ſo analog wäre, daß man durch ganz einfache Verſuche an den Tag legen könnte, daß das, was von der kieſelhaltigen Fluſſ-

spathsäure gilt, mit Ausnahme der Proportionen auch von der Fluoborsäure gelten muß.

Die Affinität der Boraxsäure zur Fluospathsäure ist größer als die der Kieselerde, aber dessen ungeachtet kann man die letztere aus fluospathsaurer Kieselerde durch Boraxsäure nicht vollkommen abscheiden. Das Gas, welches auf die von J. Davy vorgeschriebene Weise erhalten wird, ist stets mit einem Antheile von fluospathsaurer Kieselerde vermenget, denn wenn der Fluospath durch Schwefelsäure zerfetzt wird, so verbindet sich die ihm beigemengte Kieselerde früher mit der Fluospathsäure als die verglaste Boraxsäure. Ich suchte das Gas von der Kieselerde durch Berührung mit krySTALLisirter Boraxsäure zu befreien; ihr KrySTALLwasser condensirte viel Gas, aber das Boron, was aus dem nicht verschluckten Gase durch Kalium reduziert ward, hinterließ bei der Oxydation mit Salpetersäure ungefähr $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes an Silicium. Ob das Gas bei seiner Bereitung auf trockenem Wege aus Fluospath- und Boraxsäure vollkommen rein erhalten werden kann, habe ich nicht versucht, aber ich vermuthe, daß alsdann die Kieselerde nicht in dasselbe eingelit. Zu den Versuchen, von welchen ich sogleich reden werde, ward die Säure mit Fluospathsäure bereitet, die, um sie frei von Kieselerde zu erhalten, über saurem fluospathsaurem Kali umdestillirt war, und zu welcher die Boraxsäure so lange in kleinen Portionen zugesetzt ward, als sie sich noch löste, worauf die flüssige Säure von dem Unge lösten abgegossen ward.

Um die Zusammensetzung der Fluoborsäure zu bestimmen, glaubte ich, daß das fluospathsaure Kie-

felkali oder Natron, durch Boraxsäure zersetzt, mit Leichtigkeit ein positives Resultat geben wurde. Als ich deshalb diese Salze mit Boraxsäure digerirte, fand ich, daß zwar Kiefelerde abgefchieden wurde, aber weit weniger als das Salz von derselben enthielt, und von dem aufgelösten Theile bekam ich, je nach der Menge der zugefetzten Boraxsäure, so variirende und unbestimmte Verbindungen, daß ich diese Methode bald aufgeben mußte. Ich verfuchte darauf die Flußspathsäure mit einer Auflösung des Boraxes zu vermischen, in der Meinung, es werde vielleicht hiedurch die ganze Quantität des Boraxes in dasjenige Salz verwandelt, welches ich zu erhalten hoffte; als indess die Auflösung abgedampft ward, erhielt ich mehrere verschiedene Kryftallifikationen, von welchen keine weder aus unverändertem Borax bestand, noch so zusammengesetzt war, daß sie beim Schmelzen Fluoborsäure gab und flußspathsaures Natron hinterließ.

Ich nahm nun meine Zuflucht zu einer unmittelbaren Verbindung von Salzbasen mit Fluoborsäure; aber auch hiebei waren die Resultate so abweichend, daß ich bisweilen in der Flüssigkeit nur Boraxsäure erhielt, nachdem sich die Flußspathsäure mit der zugefetzten Base niedergeschlagen hatte. Es blieb mir daher nur noch übrig ein unmittelbares Verbinden der flußspathsauren Salze mit Fluoborsäure zu versuchen, und dieses hatte einen glücklichen Erfolg.

Ehe ich indess die Beschreibung der Salze vornehme, die ich auf diese Weise darstellte, muß ich einige Worte über ihre Nomenklatur sagen. Den Namen *Fluoborate* können sie nicht bekommen, aus

aus dem Grunde, welchen ich bei der Kieselederde anführte; die eigentlichen Fluoborate scheinen eine Klasse von Doppelsalzen mit zwei Säuren auszumachen. Ganz folgerechte Namen für Doppelsalze, in denen eine Säure die Rolle der einen Basis spielt, sind nicht leicht zu finden, und ich werde mich daher hier mit der Wahl von solchen begnügen, die leicht verstanden werden. Z. B. nenne ich das Kalifalz: Flusspathsaures Bor-Kali.

Flusspathsaures Bor-Kali. Wird flusspathsaures Kali in eine Auflösung von boraxsaurem Kali oder in die irgend eines andern neutralen Kalifalzes gebracht, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der dem entsprechenden von kieselhaltiger Flusspathsäure so ähnlich ist, daß man ihn dem Ansehen nach nicht von jenem unterscheiden kann; die Aehnlichkeit geht so weit, daß bei einem gewissen Ueberschuß von Säure in der Flüssigkeit, der Niederschlag ein schwaches Farbenpiel hat, gleich dem, was das flusspathsaure Kieselkali zeigt. Auf ein Filtrum genommen, findet man, daß er aus größeren Theilen besteht, und wird die Masse noch feucht gedrückt, so ist ein schwacher Laut hörbar, ähnlich wie bei Haarpuder. Das Salz läßt sich sehr gut auswaschen und ist in kaltem Wasser wenig auflöslich. Nach dem Trocknen wird es weiß, fein und mehlig wie das Kieselalz. Es hat einen schwachen etwas bitteren, aber nicht im Geringsten sauren Geschmack und röthet Lackmuspapier nicht. Hundert Theile kalten Wassers lösen 1,42 Theile des Salzes, aber von kochendem Wasser wird es bedeutend mehr aufgelöst und schießt daraus beim Erkalten in kleinen glänzenden Krytallen an; mit

dem Mikroskope betrachtet, scheinen es sechsseitige Prismen zu seyn, die an den Enden mit zwei Flächen zugespitzt sind, welche Zuschärfungen sich an den meisten Kry stallen vergrößern, so daß die Kry stallen nach einer Richtung in sechsseitigen Prismen, nach anderen in rhomboëdrischen Umrissen erscheinen. Diese Kry stallen enthalten kein Wasser. Sie werden von kochendem Alkohol in geringer Menge aufgelöst und schießen beim Erkalten größtentheils aus ihm wieder an. Wird dieses Salz erhitzt, so kommt es kurz vor dem Glühen in Fluß, fängt an zu kochen und stößt fluobor saures Gas aus, welches, wenn das Salz vorher nicht ganz von Wasser befreit war, dieselbe Anhäufung kleiner Tropfen von liquider Säure bildet, wie die fluospathsaure Kieselerde unter gleichen Umständen. Es erfordert eine lang anhaltende und strenge Hitze um zerlegt zu werden, und widersteht der Zerlegung viel länger als das Kieselsalz. In einem bedeckten Platintiegel geglüht, setzt es um die Oeffnungen an den Kanten des Deckels geschmolzene Boraxsäure ab, die, wie es der Fall mit der Kieselerde beim Glühen des Kieselsalzes ist, durch das Wasser der Flamme abgeschieden ward. In dem Tiegel bleibt fluospathsaures Kali zurück, das an der Luft feucht wird, und dabei den Theil des Salzes unaufgelöst hinterläßt, der noch keine Fluobor säure behalten hat. Schwefelsäure zerlegt es langsam und erst mit Hülfe der Wärme, anfangs wird Fluobor säuregas entwickelt, dann geht concentrirte Fluobor säure und Flußsäure über, und endlich bleibt saures schwefelsaures Kali zurück. Von Salzbasen wird dagegen dieses Salz nicht zerlegt, und es bietet in sei-

nem Verhalten zu ihnen, durchaus unerwartete Erscheinungen dar. So z. B. löst es sich im kauftischen Ammoniak nicht mehr als im Wasser auf, und wird die Auflösung durch Kochen gesättigt, so scheidet sich der Ueberschuß beim Erkalten unverändert wieder ab, krySTALLISIRT wenn es langsam geschieht, oder fällt als gelatinöses Pulver nieder, wenn man es beschleunigt. Das Ammoniak ist dabei so frei wie vorhin. Enthält das Salz flusspathfaures Kieselkali, so wird dieses unter Abscheidung von Kiesel Erde zersetzt und man erhält nach dem Erkalten der Flüssigkeit ein kieselreies flusspathfaures Borkali. Durch Kochen mit kohlensaurem Kali oder Natron wird es ohne Entwicklung von Kohlensäure aufgelöst und schießt beim Erkalten der Auflösung unverändert aus derselben an; ja selbst das kauftische Kali zersetzt es nicht einmal, denn aus der durch Kochen gesättigten Auflösung schießt es wieder an. Diefes Verhalten gleicht hinsichtlich der Beständigkeit der Verbindung demjenigen, welches Davy bei der Verbindung von Ammoniak und Chlorphosphor entdeckte.

Flusspathfaures Bor-Natron ist in Wasser leichter auflöslich als saures und neutrales flusspathfaures Natron. Es schießt bei langsamen Erkalten der Lösung in großen, klaren, durchsichtigen, rechtwinkligen, vierseitigen Prismen an, welche, wenn sie zu Gruppen verwachsen, so daß die Länge der Prismen nicht bemerkt wird, vollkommen den Würfeln des flusspathfauren Natrons gleichen. Diefes Salz hat einen schwach bitteren, etwas säuerlichen Geschmack und röthet stark Lackmuspapier. Es enthält kein KrySTALLwasser; wird von Alkohol aufgelöst, aber nicht

in großer Menge. Es schmilzt vor dem Glühen und die Krysfalle behalten dabei ihre Durchsichtigkeit. Bei einer höheren Temperatur wird es zerlegt, giebt Fluorboräuregas und hinterläßt flusfpathfaures Natron; zu einer vollkommenen Zerlegung ist jedoch eine anhaltende Hitze erforderlich.

Flusfpathfaures Bor-Lithion aus dem Barytsalz bereitet, das durch schwefelfaures Lithion gefällt ward. Ist in Wasser leicht auflöflich; schmeckt wie das Natronsalz und schießt während einer langsamen Verdampfung bei $+40^{\circ}$ in großen prismatischen Krysfallen an, deren Form ich nicht näher untersuchte. Das Salz wird an der Luft feucht und geht in den flüffigen Zustand über, setzt aber kleine rhomboedrische, schwerlösliche Krysfalle ab, die ich nicht weiter untersuchte.

Flusfpathfaures Bor-Ammoniak. Vermischt man das Kalifalz mit Salmiak und erhitzt das Gemenge in einem Sublimationsgefäße, so wird wenig von dem ersteren zerlegt. Der größte Theil des Sublimates besteht aus Salmiak, gemengt mit flusfpathfaurem Kieselammoniak, im Fall das Kalifalz flusfpathfaure Kieselerde enthielt. Zur Darstellung dieses Salzes bedient man sich am Vortheilhaftesten der direkten Zusammenfetzung. Vermischt man Boraxsäure mit einer neutralen Auflösung von flusfpathfaurem Ammoniak, so wird die Säure sogleich aufgelöst, und *Ammoniak in Freiheit gesetzt*, was sich durch den Geruch zu erkennen giebt. War kein Ueberschuß von Boraxsäure zugefetzt, so bekommt man beim Verdampfen flusfpathfaures (Bor-) Ammoniak. *Es ist ohne Zwei-*

fel merkwürdig, daß in diesem Falle die Boraxsäure gleich einer Base, Ammoniak zu entbinden vermag; aber so ist die Wirkung zusammengesetzter Affinitäten. Das trockne Salz sublimirt sich unverändert und ohne Rückstand, wenn es nicht einen Ueberschuß von Boraxsäure enthielt, der alsdann zurückbleibt. Der Sublimat zeigt keine Spur von KrySTALLISATION und ist auf den der Hitze zunächst liegenden Stellen geschmolzen und durchsichtig. Er löst sich leicht in Wasser auf und giebt beim Verdampfen der Lösung kleine prismatische KrySTALLE, die mit dem Kalifalze gleiche Gestalt zu haben scheinen, aber längere Prismen bilden. Das Salz schmeckt wie Saliniak, röthet Lackmuspapier und löst sich ziemlich leicht in Alkohol. Wird seine Auflösung mit Ammoniak gesättigt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen, so verfliehet das Ammoniak und das beschriebene Salz schießt an.

Die Salze, welche man erhält, wenn *Ammoniakgas* von *Fluoborsäuregas* condensirt wird, und die von Gay-Lussac, so wie später ausführlich von J. Davy studirt wurden, gehören nicht zu dieser Reihe. Ich übergehe sie hier deshalb, und will nur noch erinnern, daß Thénard und Gay-Lussac gefunden haben, daß das von ihnen dargestellte Ammoniaksalz, dem Wasser ausgesetzt und darauf sublimirt, Boraxsäure hinterließ, wodurch sie die Art der Zusammensetzung dieser Säuren bestimmten *). Bei diesem Verfahren ging das Salz von einem wirklichen Fluoborat zu einem flusspathsauren Bor-Ammoniak

*) Recherches physico-chimiques II. 43.

über, aus einem ähnlichen Grunde wie wir es bei dem Fluosilicate gesehen haben.

Fluöspathsaures Bor-Baryt wird am Leichtesten dadurch erhalten, daß man so lange kleine Portionen von kohlensaurem Baryt in verdünnter Fluoborsäure auflöst, als diese noch ohne Rückstand aufgenommen werden. Setzt man kohlensauren Baryt in Ueberschuß hinzu, so wird das durch die Sättigung der Säure schon gebildete Salz zersetzt und es fällt ein schwerlösliches Fluoborat nieder. Wird die Auflösung verdampft, und enthielt sie einen Ueberschuß von Boraxsäure, so schießt letztere aus derselben zuerst an, und erst später bei einer dünnen Syrups-Consistenz der Lösung, krystallisirt das Barytsalz. Durch Abkühlen der Lösung erhält man dieses in langen Nadeln, durch freiwilliges Verdunsten hingegen in rechtwinklig 4seitigen Prismen, welche nicht selten jene treppenförmigen Vertiefungen der Kochsalzkrystalle zeigen. Das Salz reagirt sauer, schmeckt aber nicht so, sondern wie die Barytsalze im Allgemeinen. Bei $+ 40^{\circ}$ verliert es Kry stallwasser und verwittert an der Oberfläche; löst sich jedoch ohne Trübung wieder in Wasser auf.

Von Alkohol wird es zersetzt, der ein saures Salz auflöst und ein pulverförmiges zurückläßt, dessen Zusammensetzung ich nicht untersucht habe. Durchs Glühen wird es zersetzt, giebt dabei anfangs flüssige, darauf gasförmige Fluoborsäure und hinterläßt fluöspathsauren Baryt. Sein Gehalt an Kry stallwasser ward durch Zusammenschmelzen mit Bleioxyd ausgemittelt, und es fand sich, daß derselbe 10,34 pr. C. betrug, dessen Sauerstoff also zweimal so viel aus-

macht als der der Baryterde, welche in dem Salze befindlich ist.

Flusspathsaure Bor - Kalkerde. Kohlenfaurer Kalk wird von Fluoborsäure aufgelöst, überläßt man aber die Lösung dem freiwilligen Verdunsten, so bekommt man Krystalle von Boraxsäure und einen gelatinösen Niederschlag, der flusspathsaurer Bor-Kalk ist. Man bekommt ihn auch, wenn künstlicher Flusspath mit Fluoborsäure behandelt wird. Verdunstet man die filtrirte saure Auflösung, so setzt sich das Aufgelöste eben so als eine gelatinöse Masse ab. Die Verbindung röthet Lackmuspapier, schmeckt sauer und wird von Wasser zersetzt, welches ein saureres Salz aufnimmt, gerade wie bei dem entsprechenden Kieselsalze.

Flusspathsaure Bor-Talkerde. Ist ein im Wasser leicht auflösliches Salz, das während des Abdampfens in großen prismatischen Krystallen anschießt; schmeckt bitter, wie die Talkerdesalze im Allgemeinen.

Flusspathsaure Bor-Thonerde löst sich nur mittelst eines Ueberschusses an Säure in Wasser; bei langsamem Verdampfen der Flüssigkeit bekommt man es in Krystallen. Wird flusspathsaures Bor - Natron mit salzsaurer Thonerde vermischt, so entsteht ein Niederschlag von Thonerde mit weniger Flusspathsäure und Boraxsäure, während ein anderer Theil in der Flüssigkeit mit Ueberschuß an Fluoborsäure zurückbleibt. Das Gefällte schmilzt beim Glühen und giebt Fluoborsäure nebst Wasser. Der Rückstand scheint boraxsaure Thonerde zu seyn.

Flussspathsaure Bor - Yttererde ist nur bei Ueberschufs von Säure in Wasser löslich und kann durchs Verdampfen dieser Auflösung in Kry stallen dargestellt werden.

Die Salze der übrigen Erden habe ich nicht untersucht. Von den der Metalle habe ich nur die Blei-, Kupfer- und Zinkoxydsalze dargestellt.

Flussspathsaures Bor - Bleioxyd wird erhalten, wenn Fluoborsäure so lange mit kohlensaurem Bleioxyde in kleinen Portionen gesättigt wird, bis daß ein Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme bis zur Syrups - Consistenz verdampft und alsdann zum Erkalten hingestellt, worauf das Salz in langen prismatischen Nadeln anschießt. Bei langsamer Verdampfung an freier Luft gelingt die Kry stallisation äußerst schwer; es bilden sich kurze, wie es scheint rechtwinklige vierseitige Prismen oder Tafeln, denen gleich, welche das Barytsalz zeigt. Das Salz schmeckt süß und zusammenziehend, hintennach etwas säuerlich. Vom Wasser wird es zer setzt, welches ein saures Salz auflöst und ein basisches zurückläßt. Eben so wird es vom Alkohol zer setzt. Wenn man es mit Bleioxyd erhitzt, so bekommt man, durchaus so wie bei den Kieselsalzen, eine sehr leicht schmelzbare basische Verbindung, von welcher Wasser ein basisches Bleisalz auflöst, dessen Auflösung durch die Kohlen säure der Luft zer setzt wird.

Flussspathsaures Bor - Zinkoxyd wurde durch Auflösung von Zinkspänen in Fluoborsäure, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, dargestellt. Als die Gasentwicklung aufhörte, ward die Auflösung verdampft, die endlich eine syrupsdicke Salzmasse gab,

welche nach dem Erkalten gestand und an der Luft zerfloß.

Flussspathsaures Bor - Kupferoxyd erhält man, wenn das Barytsalz mit einer Auflösung von schwefel-saurem Kupfer gefällt, dann filtrirt und abgedunstet wird. Erst nach dem Eindampfen zur Syrupkonsistenz schießt es an und gesteht darauf zu einer in Nadeln krystallisirten Masse von hellblauer Farbe, die sogleich an der Luft feucht wird.

Das Angeführte dient nur dazu die Existenz dieser Art von Salzen an den Tag zu legen. Den Charakter eines jeden einzelnen zu kennen, gehört, obgleich es nicht ohne Interesse ist, dennoch zu dem minder Wichtigen.

Ich komme nun zu der Untersuchung der Zusammensetzung derjenigen Verbindungen, für welche die Kenntniß der Sättigungscapazität der Boraxsäure unentbehrlich ist.

In den chemischen Tabellen habe ich den Sauerstoffgehalt der Boraxsäure zu 74,17 pr. C. angegeben und ihre Sättigungscapazität zu 37,085. Diese Zahlen gründen sich auf eine Analyse des *boraxsauren Ammoniaks* und der *krystallisirten wasserhaltigen Boraxsäure*, welche ich in den Afhandling. i Fysik etc. V. p. 444 beschrieben habe. Die Analysen des boraxsauren Bleioxydes und der boraxsauren Baryterde gaben mir nie übereinstimmende Resultate, weshalb ich bei der angeführten Analyse des Ammoniaks verbleiben zu müssen glaubte. Spätere von L. Gmelin und A. Arfwedson angestellte Analysen ließen mich jedoch die Richtigkeit dieser Bestimmungen bezweifeln, und ich versuchte daher, ein boraxsaures Am-

moniak von der Zusammensetzung wieder darzustellen, wie ich es früher analysirt hatte. Allein ich erhielt stets andere Resultate, was mich auf die Vermuthung brachte, daß bei meiner ersten Analyse in Aufzeichnung des Gewichtes von dem zur Probe angewandten Salze ein Irrthum begangen worden sey.

Bei der Analyse der natürlichen boraxsauren Talkerde, die Hr. Arfvedson vor einigen Jahren anstellte *), nahm er eine Untersuchung über die Zusammensetzung verschiedener boraxsauren Salze vor, in der Absicht diesen Gegenstand zu berichtigen; er erhielt aber dabei eine solche Menge variirender Resultate, daß er dieses Unternehmen unvollendet ließ. Er hat die Güte gehabt mich freier Gebrauch von seinen Resultaten, zum Behufe dieser Arbeit, machen zu lassen, welche dadurch ansehnlich verkürzt worden ist, da zu dem, was damals verwickelt schien, jetzt der Leitfaden gefunden ist, und die scheinbaren Anomalien sich mit den chemischen Gesetzen in Uebereinstimmung bringen lassen.

Hr. Arfvedson analysirte das boraxaure Natron (Borax) auf die Weise, daß er das geschmolzene Salz entweder mit feingeriebenem Flußspath oder mit flußspathsaurem Baryt mengte und das Gemenge darauf durch Schwefelsäure zersetzte. Die Boraxsäure entwich mit der Flußspathsäure, und aus der rückständigen Masse ward durch Wasser schwefelsaures Natron ausgezogen, welches nach dem Abdampfen und Glühen, den Gehalt an Natron lieferte. In ei-

*) K. Vetensk. Acad. Handl. 1822. p. 92, daraus in N. Schweigg. J. VIII. 7.

nem dieser Versuche fand er 0,308 und in dem andern 0,314 von dem Gewichte des Salzes an Natron; der Verlust ward als Boraxsäure berechnet.

Reine Flußspathsäure statt der genannten flußspathsauren Salze angewandt, leistet dasselbe und macht überdies den Versuch viel einfacher; ich zersetzte daher ein gegebenes Gewicht von geschmolzenem Borax in einem gewägten Platintiegel, durch eine Mischung von Flußspathsäure und Schwefelsäure. 2,654 Grm. geschmolzenen Boraxes gaben auf diese Art 1,855 Grm. an schwefelsaurem Natron. Hiernach besteht der Borax aus: Boraxsäure 69,175 und Natron 30,827, welches so nahe mit einem der Versuche des Hrn. Arfvedson übereinstimmt, als man es nur erwarten kann.

Da der Borax viel Wasser enthält, welches er nicht leicht fahren läßt, so schien mir eine genaue Bestimmung dieses Wassergehaltes dem Resultate der Analyse die größtmögliche Schärfe geben zu können. Ich schmelzte daher zuerst den Borax um die organische Materie zu zerstören, mit der er oft verunreinigt ist, und ließ ihn darauf wieder krystallisiren. Nach 24 stündigem Trocknen auf Filtrirpapier, wurden die Kryalle zu Pulver zerrieben, damit sie kein mechanisch eingeschlossenes Wasser behielten, alsdann eine Stunde lang der freien Luft ausgesetzt, und nun ein gewägtes Quantum ganz allmählig in einem Platintiegel mit der Vorsicht erhitzt, daß die Masse nicht ins Kochen kam, worauf sie zuletzt mit Leichtigkeit in glühendem Fluß gebracht ward. Ich stellte drei Versuche mit dem nämlichen Pulver an und zwar nach Zwischenzeiten von 6 und 12 Stunden, um aus-

zumitteln, in wiefern der Wassergehalt des Salzes durch Verwittern geändert würde. In allen diesen Versuchen wurden von 10 Gramm gepulverten Boraxes 5,29 Grm. an geschmolzenem Salz erhalten. Der Wassergehalt beträgt daher 47,1 pr. C. und das Wasser haltende Salz besteht folglich nach diesen Versuchen aus:

Boraxsäure	36,59		
Natron	16,31	Sauerstoff	4,1715
Wasser	47,10	-	- 41,889

Es ist klar, daß der Sauerstoffgehalt des Wassers hier 10mal so groß ist als der der Base. Wenn nun was mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, die Menge des Wassers sich mit größerer Genauigkeit bestimmen läßt, als die des Natrons, so wird man die letztere mit um so größerer Sicherheit nach der ersteren berechnen können, als aus einem Fehler im Wassergehalt, nur $\frac{1}{8}$ desselben für den Natrongehalt entspringt, und darnach ergibt sich für die Zusammensetzung des krytallisirten Boraxes:

Boraxsäure	36,5248	.	.	100,0000
Natron	16,3753	.	.	44,8336
Wasser	47,1000			

Diese 44,8336 Natron enthalten 11,4684 Sauerstoff, welche Zahl die Sättigungscapacität der Boraxsäure in allen mit dem Boraxe proportionalen Salzen bezeichnet. Die Säure muß nun den Sauerstoff in einem gewissen Multiplum von 11,4684 enthalten; das Dreifache dieser Zahl wäre 34,4052 und stimmte mit dem von Gay-Lussac und Thenard gefundenem

Verhältnisse überein, nach welchem die Boraxsäure $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes an Sauerstoff enthalten soll. Die von Davy gefundene Zahl, nämlich 68 pr. C. macht dagegen fast genau das 6fache der Sättigungscapazität aus.

Hrn. Arfvedsons Versuche die Sättigungscapazität der Boraxsäure für andere Verbindungsstufen zu bestimmen, um dadurch auszumitteln, in welchem Multiplum beim Borax der Sauerstoff der Boraxsäure zu dem des Natrons steht, haben eine Mannichfaltigkeit in den Verbindungsgraden zu erkennen gegeben, welche anfänglich in der That verwirrend war, die aber, wie wir bald sehen werden den besten Beweis über die Zusammensetzung dieser Säure geben.

Hr. Arfvedson hat nicht weniger als drei verschiedene Verbindungsstufen zwischen der Boraxsäure und dem Ammoniak analysirt, und folgende Resultate erhalten:

	— 1 —	— 2 —	— 3 —
Boraxsäure	64,0 . .	63,34 . .	55,95
Ammoniak	7,9 . .	12,88 . .	21,55
Wasser	28,1 . .	23,78 . .	22,50

In diesen ist die Boraxsäure mit Quantitäten von Ammoniak verbunden, die in andern Basen nahe den Sauerstoffmengen entsprechen: 5,734; 11,468, 17,202, also wie 1 : 2 : 3. In dem älteren Versuche, welchen ich vorhin anführte, hatte ich gefunden:

		berechnet
Boraxsäure	37,93 . .	39,8
Ammoniak	30,31 . .	29,4
Wasser	31,73 . .	30,8

welches sich wieder dem Verhältnisse nähert, nach welchem der Sauerstoff der Base 34,4 ist, d. h. ein Sextuplum des niedrigsten Verbindungsgrades. Ich führe dieses an, obgleich es mir nicht gelang, ein so zusammengesetztes Salz wieder hervorzubringen; denn wenn ich das Salz aus einer Ammoniak in Ueberschuß haltenden Flüssigkeit anschießen liefs, erhielt ich stets ein Salz von der Zusammenetzung des ersten der angeführten Salze, d. h. ein solches mit dem Minimum des Ammoniakgehaltes. Eben so wenig glückte es Hrn. Arfvedson die beiden andern Salze wieder zu erzeugen; ihre Bildung scheint demnach auf einem Umstand zu beruhen, der noch erst aufgefunden werden muß, und wenn dies gelänge, wäre es vielleicht auch möglich das Salz darzustellen, dessen Analyse ich so eben anführte.

Bei der Analyse der *natürlichen boraxsauren Talkerde* fand Hr. Arfvedson die Sättigungscapacität der Säure zu 16,85, d. h. nahe zu 17,2. Im krystallisirten boraxsauren Kali, bereitet aus Boraxsäure und kohlensaurem Kali, betrug die Sättigungscapacität der Säure 5,7, und als wasserfreie Boraxsäure mit einer gewägten Menge von kohlensaurem Kali zusammengesetzt und der Verlust an kohlensaurem Gas bestimmt ward, fanden sich 100 Thl. Boraxsäure mit 159 Thl. Kali verbunden, dessen Sauerstoff 23,51 beträgt. Bei ähnlichen Versuchen mit Natron hatten sich 100 Th. Säure mit 155,5 Th. Natron vereinigt, welches 34,66 Sauerstoff enthält. Diese Versuche gaben also folgende Sättigungscapacitäten:

- 5,734 in den Biboraten von Kali und Natron,
 11,468 im Borax und im neutralen boraxfauren Ammoniak,
 17,202 im Boracit und im boraxfauren Ammoniak,
 22,93 im basisch boraxfauren Kali,
 34,40 im basisch boraxfauren Natron und Ammoniak.

Vergleichen wir diese Zahlen, so finden wir, daß sie Multipla der niedrigsten sind, mit 2, 3, 4 und 6. Wäre nun der Sauerstoffgehalt der Boraxsäure 54,4, was mit der Angabe der französischen Chemiker übereinstimmt, so machte das boraxsaure Kali, welches hier die 4te Stelle einnimmt, eine Ausnahme von der Regel, nach der der Sauerstoff des einen Oxydes das Multiplum einer ganzen Zahl von dem Sauerstoffe des anderen Oxydes seyn soll. Dieser Umstand scheint daher zu beweisen, daß die Boraxsäure mehr Sauerstoff enthalten muß.

Es bieten sich zur Bestimmung der Zusammensetzung dieser Säure zwei Wege dar, nämlich die Erforschung des relativen Verhältnisses, in dem sich Boraxsäure und Flußspathsäure mit einander verbinden und die directe Synthese durch Oxydation des Borons.

Zu der ersteren schien mir vor Allem die Analyse des flußspathfauren Bor-Kali und des flußspathfauren Bor-Barytes paßlich zu seyn. Die große äußere Aehnlichkeit des ersteren mit dem entsprechenden Kieselsalze, ließ vermuthen, daß die Atomenanzahl in beiden die nämliche sey, d. h. daß die Base mit 3 Atomen Flußspathsäure und einer Quantität von Boraxsäure in Verbindung stehe, deren Sauerstoffmenge doppelt so groß sey, als die der Base.

100 Thl. Barytfalz mit Bleioxyd, bei einer höheren Temperatur zerfetzt, verloren 10,5 Th. Waſſer; 100 andere Theile deſſelben Salzes gaben 67,2 Thl. ſchwefelſauren Baryt, entſprechend 44,10 pr. C. Baryterde.

150 Thl. des Kalifalzes, durch Schwefelſäure in einem gewägten Platintiegel zerfetzt, hinterließen 103,8 Thl. an ſchwefelſaurem Kali, entſprechend 37,417 pr. C. Kali. Nehmen wir nun an, der Sauerſtoffgehalt der Boraxſäure ſey 34,4 und der Sauerſtoffgehalt der beiden Säuren in der Fluoborſäure unter ſich gleich, ſo folgt, indem ſich 3 Atome des neutralen fluſſſpathſauren Salzes mit 2 Atomen Fluoborſäure verbinden, daß das Barytfalz, mit einem Waſſergehalt, deſſen Sauerſtoff 2 mal ſo viel beträgt, als der der Baſe, 44,16 pr. C. Baryterde enthält, und das Kalifalz, ohne Waſſergehalt, 37,42 pr. C. Kali. Dieſe Verhältniß ſchien mithin vollkommen beſtätigt zu ſeyn.

Als ich darauf verſuchte Boron zu oxydiren, bekam ich jedoch, wie ich weiterhin anführen werde, ſtets einen größeren Sauerſtoffgehalt, und obſchon ſich der Ausſchlag niemals gleich blieb, ſo ging doch ſichtlich daraus hervor, daß die Boraxſäure mehr als 34,4 pr. C. Sauerſtoff enthalten mußte. Man ſieht leicht, daß wenn in der Boraxſäure 68,81 pr. C. Sauerſtoff vorhanden ſind und die angeführten Doppelfalze eine ſolche Zuſammenſetzung haben, daß die Fluſſſpathſäure 4 mal und die Boraxſäure 3 mal ſo viel Sauerſtoff als die Baſis enthält, der procentiſche Gehalt an Baſis in beiden Fällen faſt durchaus gleich wird. Es iſt daher unmög-

lich, durch Bestimmung der Menge der Basis auszumachen, welcher von diesen Fällen der rechte ist. Ueberdies kann auch nicht die Menge der Fluosphathsäure ausgemittelt werden, denn einmal mit Boraxsäure vereinigt, ist sie auf keine solche Weise von dieser zu trennen, daß sich die beiden Säuren nach ihrem relativen Gewichte bestimmen ließen. Es blieb daher nur allein die Synthese übrig.

Ich nahm zuvörderst an, daß die fluosphathsauren Bor-Salze aus einer gleichen Anzahl von Atomen, wie die entsprechenden Kieselsalze zusammengesetzt seyn, daß die Boraxsäure 34,3 pr. C. Sauerstoff enthalte und daß dieser Gehalt 3 Atome repräsentire, und wogte darauf nach diesem Verhältnisse trocknes Bicarbonat von Kali und trockne krySTALLisirte Boraxsäure ab, welche letztere nach meinem älteren Versuche eine solche Quantität Wasser enthält, daß deren Sauerstoffmenge zwei Mal so viel beträgt als die, welche in der Boraxsäure angenommen ist. Beide wurden in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Fluosphathsäure vermischt, bis daß sie scharf sauer schmeckte, und nach Absetzung des Doppelsalzes filtrirt und zu einem geringeren Volumen eingedampft. Darauf theilte ich sie in zwei Theile und versetzte den einen mit Fluobor säure, den andern aber mit fluosphathsaurem Kali. Der erstere blieb indess klar, zum Beweise, daß alles Kali in Doppelsalz verwandelt war, und der andere kam durch Bildung von Doppelsalz zum Gestehen, zum Beweise, daß er Boraxsäure in Ueberschuß enthielt, und daß das Kali in dem Doppelsalze mit nicht so vieler Boraxsäure verbunden war, als die obige Rechnung voraussetzte.

Ioh machte nun, auf Wahrscheinlichkeiten gestützt, von denen ich weiterhin reden werde, die Annahme, es könne die Boraxsäure 5 Atomen Sauerstoff enthalten, oder derselbe 57,4 pr. C. ihres Gewichtes betragen, d. h. das 5fache ihrer Sättigungscapacität im Borax. Aus der bloßen Zusammenrechnung zeigte es sich aber bald, daß kein in diesem Falle mögliches Verhältniß mit der Quantität der Basis übereinstimmte, welche der Versuch lieferte.

Endlich setzte ich voraus, es seyen 68,81 pr. C. Sauerstoff in der Boraxsäure vorhanden, es kämen 6 Atome des ersteren auf 1 Atom Boron, und es enthalte in dem Doppelsalze die Boraxsäure 3 mal so viel Sauerstoff als die Base, oder was dasselbe ist, es sey die erste mit 3 mal so viel Flußspathsäure verbunden als die letztere.

Deshalb wägte ich zu dem Gewichte eines Atomen vom Bicarbonat des Kali = 250,6, eine Quantität von krySTALLisirter Boraxsäure ab, die in der gemachten Voraussetzung einem Atome entsprach, also 154,66, versetzte beide mit Flußspathsäure und behandelte sie auf die oben genannte Weise. Die durch Verdampfen concentrirte Flüssigkeit ward in 3 Theile getheilt, von welchen ich zwei auf überschüssiges Kali oder Boraxsäure prüfte, ohne indess eine Spur davon entdecken zu können, und den dritten im Wasserbade verdampfte, wodurch er bis auf den letzten Tropfen flußspathsaures Bor-Kali gab. Diefes war folglich das richtige Verhältniß.

Aus dem Angeführten geht also sowohl die Zusammensetzung der Boraxsäure als der Fluobor säure

und der flusſſpathſauren Bor-Salze hervor, und zwar wie folgt:

Die *Boraxſäure* enthält 6 mal ſo viel Sauerſtoff als das Natron, mit dem ſie im Boraxe vereinigt iſt, d. h. enthält 68,8104 pr. C. Sie kann mit Baſen in ſolchen Verhältniſſen verbunden werden, daß ihr Sauerſtoff 12, 6, 4, 3, und 2 mal ſo viel beträgt als der Sauerſtoff der Baſen, und wenn die zwei erſten Verbindungen diejenigen ſind, welche vorzugsweiſe gebildet werden, ſo iſt mit vielem Grund zu glauben, daß die Boraxſäure 6 Atomen Sauerſtoff enthalte und daß die Salze, deren Zuſammenſetzung mit der des Boraxes proportional iſt, *neutrale Borate* ſeyen. In dieſem Falle wiegt ein Atom *Boron* = 271,96 und ein Atom *Boraxſäure* = 871,96, welche letztere das Zeichen $\overset{\cdot\cdot\cdot}{B}$ bekommt. Die procentiſche Zuſammenſetzung der Boraxſäure iſt:

Boron	31,1896	.	.	100,00
Sauerſtoff	68,8104	.	.	220,62

Die kryſtalliſirte Boraxſäure enthält nach meinen älteren Verſuchen *) 44 pr. C. Waſſer, von dem ſie die Hälfte verliert, wenn man ſie bei einer Temperatur von + 100° verwittern läßt, und die zweite Hälfte wenn ſie mit einer andern Baſis verbunden wird. Es folgt daraus, daß die Boraxſäure in zwei Verhältniſſen mit Waſſer vereinigt werden könne, und daß in dem einen das Waſſer halbſo viel, in dem andern aber gleichviel Sauerſtoff enthalte wie die Boraxſäure.

*) Aſhandl. i Fyſik etc. V. p. 444 und daraus in Schweigg. J. XXI. p. 315.

Ein Atom krySTALLisirter Boraxsäure wiegt daher 1546,57 und ein Atom verwitteter 1209,27. Die Zeichen beider Verbindungen sind $\overset{\cdot\cdot\cdot}{B} + 3Aq$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{B} + 6Aq$ und die procentische Zusammenfetzung:

Boraxsäure	1 At.	=	72,1	;	1 At.	56,38
Wasser	3 At.	=	27,9	;	6 At.	43,62

Die Fluoborfüure besteht, wenn man die Flußspathfüure als eine Sauerstofffüure betrachtet, in einem solchen Verhältnisse aus beiden Säuren, daß die Menge des Sauerstoffes in beiden gleich ist, d. h. aus einem Atome Boraxfüure und 3 Atomen Flußspathfüure. Ihr Zeichen ist $= \overset{\cdot\cdot\cdot}{B} \overset{\cdot\cdot\cdot}{F}^3$ und ihre Zusammenfetzung nach Procenten:

Flußspathfüure	47,942
Boraxfüure	52,058

Wird Fluoborfüuregas von Wasser bis zur verdünnten Auflösung abforbirt (bei der sehr concentrirten scheint das Verhalten anders zu seyn) so wird $\frac{1}{4}$ der Boraxfüure in Freiheit gefetzt, und ist das Wasser nicht hinreichend sie aufgelöst zu behalten, so krySTALLISIRT ein Theil derselben aus der Flüssigkeit. Die hiebei sich bildende Verbindung besteht aus einem Atome wasserhaltiger Flußspathfüure und einem Atome Fluoborfüure, hat folglich das Zeichen $= Aq^2 \overset{\cdot\cdot}{F} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{B} \overset{\cdot\cdot\cdot}{F}^3$.

Die flußspathfauren Bor-Salze werden gebildet, wenn in dieser Verbindung das Wasser durch irgend eine andere Basis ersetzt wird, und sie sind so zusammengefetzt, daß die Basis in ihnen mit 4 mal so

viel Flußspathsäure verbunden ist, als in dem neutralen Salze und mit einer Quantität Boraxsäure, deren Sauerstoff dreimal so viel beträgt als der der Basis. Die Formel für die Zusammensetzung dieser Salze ist, wenn R das Radical bezeichnet: $\ddot{R}\ddot{F} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{B}\overset{\cdot\cdot\cdot}{F}^3$ und $\ddot{R}^2\ddot{F}^3 + 3\overset{\cdot\cdot\cdot}{B}\overset{\cdot\cdot\cdot}{F}^3$. Beim Vergleichen dieser Formeln mit denen der entsprechenden Kieselverbindungen, findet man leicht, daß die Anzahl der Atome nicht gleich ist, und daß in den Bor-Salzen die Base ein Atom Flußspathsäure mehr aufnimmt, als in den Kieselsalzen.

Es bleibt jetzt nur noch übrig diesen Bestimmungen die letzte Bekräftigung zu geben, die nämlich, das Boron in Säure zu verwandeln und die Quantität des dabei gebunden werdenden Sauerstoffes zu bestimmen.

Zersetzung des Fluoborsäuregases durch Kalium.

Fluoborsäuregas, in einem Glasgefäße aus Boraxsäure, Flußspath- und Schwefelsäure bereitet, wurde 24 Stunden lang der Berührung mit krySTALLisirter Boraxsäure ausgesetzt, um es von flußspathsaurer Kiesel-erde zu befreien, und dann mit Bleisuperoxyd behandelt um schwefligsaures Gas fortzuschaffen. In dem so gereinigten Gase wurde Kalium erhitzt, auf dieselbe Weise wie in flußspathsaurer Kiesel-erde. Im Anfange ward es schwarz, bedeckte sich mit einer dicken Kruste, und als diese endlich sprang, entzündete sich das Metall und brannte mit röthlicher Flamme. Die gebrannte Masse entwickelte, mit Wasser behandelt, noch ein wenig Wasserstoffgas und war sehr schwer auszuwaschen. Das auf diese Art erhaltene

Boron ward im luftleeren Raum durch Erhitzung bis zum anfangenden Glühen getrocknet und darauf 5 Centigramm. desselben in Salpetersäure gelöst, wobei 2 Centigramm. Silicium zurückblieben. Die Auflösung hatte eine gelbe Farbe, welche durch einen neuen Zusatz von Salpetersäure und abermaliges Sieden nicht zerstört werden konnte. Verdampft und bis zum Schmelzen der Boraxsäure mit Verhütung des Spritzens erhitzt, wog die Masse 5 Centigrammen, nach welchem Versuch der Sauerstoffgehalt der Boraxsäure nur 40 pr. C. betragen würde.

Da das auf diese Art erhaltene Boron sehr unrein war, so bereitete ich anderes von geschmolzener und gepulverter Boraxsäure, welche in einem kleinen wohl bedeckten Eisentiegel, der in einem Platintiegel stand, mittelst Kalium bei der Glühhitze reducirt ward. Das Boron war auch diesmal schwer auszuwaschen, und dazu kam noch der Umstand, daß es sich in dem Maasse als das Salz von ihm abgeschieden wurde, mit dem Wasser vermischte und durchs Filtrum ging; es ward zuletzt so viel Boron vom Wasser aufgenommen, daß eine klare gelbe Flüssigkeit durchs Papier lief. Um dieser Auflösung zuvorzukommen, wusch ich das Boron zuerst mit einer Auflösung von Salmiak und darauf mit Alkohol um den Salmiak wegzunehmen. Nach dem Trocknen wurde es im luftleeren Raume erhitzt, um es von Feuchtigkeit völlig zu befreien. In Salpetersäure aufgelöst gab es eine höchst geringe Spur von Silicium, aber die Auflösung wurde gelb, wiewohl weniger gefärbt als vorher. 3 Centigramm. dieses Borons mit einer Auflösung von salzsaurem Golde digerirt, gaben 0,298 Grm. redazir-

ten Goldes, dem 54,5 pr. C. Sauerstoff in der Boraxsäure entsprechen. 6 Centigramm. desselben Borons in Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung mit einem bestimmten Gewichte Bleioxyd übersättigt, zur Trockne verdampft und in einem gewägten Platintiegel so lange geglüht, als die Masse noch am Gewichte verlor, gaben 0,142 Grm. Boraxsäure im Bleioxyde, wonach die Boraxsäure 57,75 pr. C. Sauerstoff enthalten würde. Da dieses Resultat mit dem des vorigen Versuchs nahe übereinstimmt, und nach beiden in der Boraxsäure ungefähr 5 mal so viel Sauerstoff als im Natron vorhanden sind, so ward dadurch die früher erwähnte Meinung veranlaßt, es sey dies die wahre Zusammensetzung der Boraxsäure.

Ich bereitete nun eine neue Portion Boron auf die Art, daß ganz reines flußspathsaures Borkali in einem Eisentiegel mit Kalium gemengt und reduziert ward. Hiedurch erhält man Boron am leichtesten und mit dem geringsten Verlust an Kalium, aber das Produkt ist schwerer auszuwaschen, da es unzersetztes und geglühtes flußspathsaures Borkali enthält, das nur durch ein lang anhaltendes Ausfüßen mit kochender Salmiaklösung weggenommen werden kann. Kaustisches Ammoniak im Wasser vermehrt nicht die Auflöslichkeit des Doppelsalzes und eben so wenig wird es durch Salzsäure leichter löslich. Nach dem Ausglühen dieses Borons in Wasserstoffgas, wobei Feuchtigkeit und Fluoborsäure entweichen, wurde es wiederum mit Wasser ausgewaschen, in welchem es sich jetzt nicht mehr auflöst. Nach völligem Auswaschen ward es im luftleeren Raume erhitzt, darauf in einen kleinen gewägten Glasapparat gebracht und

in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt. Es verglimmte mit ausgezeichnete Lebhaftigkeit, und eine grüne Flamme schwebte über der Masse, zum Beweise, daß sich Wasserstoffgas entwickelte. Das dadurch gebildete Wasser wurde in einer mit salzsaurem Kalke gefüllten Röhre aufgefangen, wog aber nur 0,003 Grm. Das überschüssige Sauerstoffgas wurde in Kalkwasser geleitet und trübte dieses, zum Zeichen, daß Kohlensäure gebildet worden war. Die Masse hatte um 0,056 Grm. an Gewicht zugenommen, sonst aber ihre Farbe und ihr pulverförmiges Ansehen beibehalten. Mit Wasser ausgezogen blieben 0,017 Grm. Boron ungelöst zurück, so daß sich 0,035 Grm. Boron mit 0,056 Grm. Sauerstoff verbunden hatten und nach diesem also die Boraxsäure 61,5 pr. C. Sauerstoff enthalten würde. Erwägt man nun, daß in dem angewandten Boron sich eine kleine unbestimmte Menge Kohle befand, von welcher beim Verbrennen die Kohlensäure herrührte, so sieht man, daß der Sauerstoffgehalt eigentlich noch größer ausgefallen wäre. Ich halte es für wahrscheinlicher, daß die gelbe Farbe, welche die Auflösung des Borons in Salpetersäure annimmt, von einem Kohlengehalte des Kaliums herrührt, da letzteres, wie ich schon früher anführte *), nach der von mir zu seiner Darstellung angewandten Methode, vielleicht nicht vollkommen frei von Kohle erhalten werden kann, und daß jene gelbe Farbe vom sogenannten künstlichen Gerbestoff entsteht.

Obgleich es nicht möglich zu seyn scheint, das Boron in einem so absolut reinen Zustand darzustel-

*) In diesen Annalen Bd. 77. p. 210. (P.)

len, daß die Zusammensetzung der Boraxsäure dadurch sicherer bestimmt werden könnte, als durch den vorher angeführten indirecten Weg, so halte ich dennoch diese synthetischen Versuche für hinreichend, um mit völliger Gewißheit entscheiden zu können, welche von den zwei möglichen, aus ihren Sättigungscapacitäten abgeleiteten, Zusammensetzungen der Boraxsäure die richtige sey, zumal noch hinzukommt, daß die gefundene Zusammensetzung der Fluobor säure mit keinem anderen Sauerstoffgehalte bei der Boraxsäure übereinstimmt.

Boraxsäure und flußspathsaure Kieselerde. Es ist bekannt, daß krytallisirte Boraxsäure die gasförmige flußspathsaure Kieselerde absorbt, und daß wasserfreie Boraxsäure letztere durchaus unverändert läßt. Ich hielt es für wahrscheinlich, daß eine Verbindung von flußspathsaurer Kieselerde mit flußspathsaurer Boraxsäure bestehen könnte und ließ deshalb gasförmige flußspathsaure Kieselerde durch eine gewogene Portion krytallisirter Boraxsäure absorbiren, so lange als letztere noch solche aufnahm. Der Sicherheit wegen wurde sie noch 48 Stunden im Gase gelassen, nachdem schon alle Absorbition beendet war. 100 Thl. Boraxsäure hatten dabei 129,02 Th. flußspathsaurer Kieselerde eingefogen.

Die krytallisirte Boraxsäure enthält 56,58 Theile wasserfreier Säure, deren Sauerstoff 38,58 beträgt, und 129,02 Thl. flußspathsaurer Kieselerde enthalten 52,9 Thl. Flußspathsäure, deren Sauerstoff 39,5 ist. Der Ueberschuß auf dieser Seite rührt daher, daß das Gefäß mit Boraxsäure beim Wägen, vor dem Versuche atmosphärische Luft und nach demselben fluß-

spathsaures Kieselgas enthält, welches schwerer als die Luft ist. Da der so dargestellte Körper an der Luft nicht rauchte, so erhellt daraus, daß er kein Gemenge von Fluoborsäure mit Kiesel Erde ist, sondern als eine wirkliche Verbindung betrachtet werden muß, in welcher die Fluospathsäure zwischen der Boraxsäure und Kiesel Erde gleichmäÙig vertheilt ist. Wasser zersetzt dieselbe und scheidet Kiesel Erde ab, aber nicht sämmtliche, denn aus der Auflösung fällt Ammoniak eine neue Portion Kiesel Erde. Wäre diese Auflösung wohl als fluospathsaure Bor-Kiesel Erde zu betrachten? Ich löste die gesättigte Verbindung in Wasser auf, wusch die unaufgelöste Kiesel Erde so lange, als das durchgehende Wasser sauer reagirte, und glühte sie darauf. Sie wog genau $\frac{1}{3}$ von dem ganzen Quantum der Kiesel Erde, welches die Boraxsäure aufgenommen hatte, woraus zu folgen scheint, daß sich eine fluospathsaure Bor-Kiesel Erde von analoger Zusammensetzung mit den übrigen Doppelsalzen in der Flüssigkeit aufgelöst habe, welche stark durch Ammoniak gefällt wurde. Doch muß ich hinzufügen, daß die Kiesel Erde während des Glühens stechende saure Dämpfe ausstieß, was vermuthen läßt, daß der Niederschlag gleich dem Aufgelösten ein Doppelsalz, jedoch von andern Verhältnissen gewesen ist.

Es bleibt mir nun noch übrig, zur Prüfung der oben angeführten Zahl mit ihr die Versuche John Davy's über die Verbindungen des Fluoborsäuregases mit Ammoniak zu vergleichen. Er fand nämlich, daß sich ersteres mit dem Ein-, Zwei- und Dreifachen seines Volum von dem letzteren verbindet und eigene Doppelsalze hervorbringt. Nach dem specifischen

Gewichte, welches er für das Fluoborsäuregas fand, enthalten 100 Th. desjenigen Salzes, welches durch die Vereinigung gleicher Volumina entsteht:

Ammoniak . . .	19,64	
Fluorspathsäure	38,52	} 80,36
Boraxsäure	41,84	

Dieser Fluorspathsäure-Gehalt beträgt fast genau 3 mal so viel, als erfordert wird um mit dem Ammoniak ein neutrales Salz zu bilden. Kommt Wasser hinzu, so wird fluorspathsaures Bor-Ammoniak und boraxsaures Ammoniak gebildet. Das zweite dieser Salze muß $1\frac{1}{2}$ mal die Quantität Fluorspathsäure enthalten, welche zur Sättigung des Ammoniaks erforderlich ist, und das dritte enthält dieselbe gerade in dem Verhältnisse, wie das neutrale Ammoniaksalz.

Fluoborate. Mit diesem Namen will ich solche Doppelsalze bezeichnen, in welchen die Boraxsäure und Fluorspathsäure mit *einer* Basis verbunden sind. Ich glaube bemerkt zu haben, daß sie gebildet werden, wenn die vorhergehenden mit der Basis gesättigt werden, und daß sie in mehreren Verhältnissen zwischen Fluat und Borat bestehen können. Ich habe indessen keines von ihnen näher untersucht; denn die Schwierigkeiten ihrer genauen Analysen schienen mir nicht im Verhältnisse mit dem geringeren Interesse zu stehen, das diese Verbindungen *für jetzt* haben.

Darstellung des Boron, und einiger Eigenschaften dieses Körpers.

Ohne Zweifel besteht die leichteste und lohnendste Art Boron zu erhalten darin, daß man durch Kalium die Verbindung der Boraxsäure mit Fluorspath-

säure und einem Alkali zerlegt. Die Boraxsäure für sich bekommt man nicht so wasserfrei, daß nicht vieles Wasser, selbst nach langem Schmelzen, zurückbliebe, und sie während der Zerpülverung neue Portionen desselben wieder aufnahm; dies ist die Ursache der heftigen Detonation, womit die Boraxsäure reducirt wird und Theile der Masse aus dem Gefäße geschleudert werden. — Ist dagegen flußspathsaures Borkali hinreichend getrocknet, so entsteht fast kein hörbarer Laut in dem Augenblicke der Reduction, und man kann für jeden Atom Kalium die Menge Boron erhalten, welche es geben muß. Diese Operation hat indess die Unbequemlichkeit, daß das flußspathsaure Borkali, welches unzersetzt bleibt, nur durch ein langwieriges Auswaschen weggeschafft werden kann. Durch Anwendung von Natrium und flußspathsaurem Bornatron möchte dieser Umstand völlig gehoben werden können.

Man hat die Masse, welche nach dem Ausfüßen des verbrannten Boron mit Wasser zurückbleibt, als ein Oxyd von Boron betrachtet. Bei der Vergleichung, die ich damit anstellte, habe ich keinen Unterschied finden können. Es ist nicht einmal, wie das auf gleiche Art behandelte Silicium, weniger entzündlich als vorher, und im übrigen Verhalten ist es dem Boron so vollkommen gleich, daß ich Grund genug zur Vermuthung habe, es enthalte keinen Sauerstoff.

S c h w e f e l b o r o n .

Das Boron verbindet sich mit Schwefel, aber nicht, wie man vorher glaubte, durch bloße Zusam-

mensmelzung. Die grünliche Masse, die auf diese Weise erhalten wird, ist bloß ein mechanisches Gemenge, von dem der Schwefel abdestillirt werden kann, ohne daß sich der Boron mit demselben verbindet. Es erfordert, gleichwie mehrere andere Körper, eine Temperatur, die den Kochpunkt des Schwefels weit übersteigt. Wird Boron bis zum vollen Glühen in Schwefelgas erhitzt, so entzündet es sich und brennt. Da wo es die Oberfläche des Glases in dünnen Schichten bedeckt, bildet sich eine weiße undurchsichtige Masse von Schwefelboron; da, wo das Boron mehr angehäuft war, wird die Masse, wie bei der Oxydation, grau oder bleibt dem Aussehen nach fast unverändert, obgleich ein großer Theil vom Boron geschwefelt ist. Unter dem Mikroskope sehen die Kanten der neuen Verbindung geschmolzen und durchsichtig aus; vielleicht durch etwas gebildete Boraxsäure, da die Luft nicht vollkommen ausgeschlossen werden konnte. Wird das Schwefelboron mit Wasser übergossen, so löst es sich mit Heftigkeit auf, es wird Schwefelwasserstoffgas entwickelt, die Flüssigkeit mehr oder weniger stark milchig und enthält Boraxsäure. Aus dem grauen Schwefelboron setzt sich dabei noch unverändertes Boron ab. Verschiedene Umstände geben zu der Vermuthung Anlaß, daß das Boron in mehreren Verhältnissen mit Schwefel verbunden werden kann; denn in einem Versuche, wo ich das im Schwefelgase brennende Boron keinem weiter fortgesetzten Glühen unterwarf, und es also einen Ueberschuß von Schwefel aufnehmen konnte, gab das Schwefelboron bei der Auflösung in Wasser eine vollkommene *lac sulphuris*. Bei einem andern Versuche,

in welchem die Boron-Verbindung glühend erhalten wurde, während sich das Schwefelgas auf den kälteren Theilen des Apparates condensirte, wurde zwar auch die Auflösung in Wasser etwas trübe von Schwefel, aber es setzte sich keiner ab. Die Trübung schien daher nur von dem Luftgehalte des Wassers herzu-rühren. Ich habe nicht das Verhalten des Schwefelborons zu Schwefelmetallen untersucht. Aus dem Angeführten kann man vermuthen, daß sich diese Verbindungen nicht auf nassem Wege würden darstellen können.

C h l o r b o r o n.

Schon Humphry Davy fand, daß Boron auch ohne Anwendung äußerer Wärme sich in Chlor entzünde und darin mit Lebhaftigkeit verbrenne, aber er untersuchte nicht das Produkt der Verbindung. Ich habe in dieser Hinsicht Davy's Angabe bestätigt gefunden; ist aber das Boron recht rein und vorher bis nahe zum Glühen im luftleeren Raume erhitzt worden, so entsteht keine Veränderung eher, als bis das Boron erhitzt wird. Das Produkt der Verbrennung ist *ein neues Gas*, das, in Berührung mit atmosphärischer Luft, so stark wie Fluoborsäuregas raucht. Ich fing es über Quecksilber auf, welches das mitfolgende überschüssige Chlor absorbirte. Dieses Gas ist farblos, und riecht vermöge der Salzsäure, die durch die Feuchtigkeit der Luft gebildet wird, stechend sauer. Es wird schnell, aber nicht augenblicklich vom Wasser verschluckt, und wenn die Quantität des Wassers nicht groß ist, so sieht

man auf dessen Oberfläche sich Boraxsäure absetzen, die wieder aufgelöst wird, wenn man die Flüssigkeit umschüttelt. Es wird auch von Alkohol aufgelöst, der davon denselben Aethergeruch annimmt, als wenn er salzlaures Gas absorbirt hat.

Mit *Ammoniakgas* gemengt wird es condensirt und ein Salz gebildet, das unverändert sublimirt werden kann, das aber weniger flüchtig als Salmiak ist. Kommt Feuchtigkeit hinzu, so bleibt, nach der Sublimation des Salzes, Boraxsäure zurück. Das Chlorboron-Gas condensirt das $1\frac{1}{2}$ fache seines Volumens an Ammoniakgas. 25 Volumentheile des sauren Gases mit 25 Th. Ammoniakgas gemengt, hinterließen 8,4 Theile. Der Ueberschuß wurde untersucht und als saures Gas befunden. In einem andern Versuche wurden 42,5 Th. saures Gas mit 25 Th. Ammoniakgas gemengt, wonach 26,5 Theile des ersteren übrig blieben. 16,5 Th. Chlorboron hatten folglich 25 Theile Ammoniakgas condensirt. — Das Chlorboron besteht aus

Chlor	90,743
Boron	9,257

Das *Boron* wird nicht von *Flußspathjäure oxydirt* oder aufgelöst, wenn man nicht Salpetersäure zusetzt, die es auch ohne Gegenwart der Flußspathsäure in Boraxsäure verwandelt.

Man hat angegeben, daß *Boron* auf trockenem Wege von *Alkali* aufgelöst werden solle, und daß es, wenn man Wasser zusetzt, in der Lauge mit gelblicher Farbe aufgelöst werde. Dieses ist unrichtig.

Erhitzt man *Boron* mit *kohlenfaurem Alkali*, so detonirt es auf Kosten der Kohlenfäure. Wird es mit dem *Hydrat* eines *feuerfesten Alkali* erhitzt, so wird Wasserstoffgas mit Aufbraufen entwickelt und Boraxfäure gebildet. Setzt man Wasser hinzu, so bleibt der Theil des Borons, der sich noch nicht oxydiren konnte, unauflöst zurück. Die Auflösung von Boron in Wasser, welche erhalten wird, wenn man frischbereitetes Boron auswäscht, entsteht nicht durch Alkali, da dieses mit Säure oder Salniakwasser weggewaschen werden kann und das Boron sich doch wieder, wenn reines Wasser aufgegoßen wird, zu einer gelblichen Flüssigkeit auflöst, welche nach dem Verdampfen auf dem Glase einen an dem Rande gelblichen ins Grüne ziehenden, durchscheinenden Ueberzug zurückläßt, der in dickerer Masse springt, sich leicht ablöst und dann durchaus dem unauflöselichen Boron gleicht. Es löst sich nur zum Theil wieder in Wasser auf. Diese Art von Auflöslichkeit gleicht sehr der von Berlinerblau und einigen andern unauflöselichen Körpern, die von reinem Wasser aufgenommen werden, sich aber daraus wieder durch die meisten Salze fällen lassen. Dies geschieht fast auf gleiche Weise mit *Uran*, wenn uranfäures Kali mit Wasserstoffgas bei einer höheren Temperatur behandelt, und die Masse dann in Wasser aufgelöst und filtrirt wird *).

Das Boron hat in den angeführten Verhältnissen so viele Aehnlichkeit mit *Silicium*, daß man zwi-

*) *Annal. d. Phys.*

schen beiden eine ähnliche Zusammenpaarung wie zwischen *Phosphor* und *Arsenik*; *Schwefel* und *Selenium* machen kann. Es unterscheidet sich indess darin vom Silicium, daß es mit Salpeter bei anfangender Glühhitze mit solcher Heftigkeit detonirt, daß die Explosion beinahe mit der von Schießpulver kann verglichen werden, und verräth dadurch stärkere und bei niederen Wärmegraden thätigere Affinität als das Silicium.

(Die Fortsetzung folgt.)
