VII. Bromverbindungen.

VIII. Fluorverbindungen.

IX. Jodverbindungen.

X. Cyanverbindung.

Versuche zur Bestimmung der verschiedenen Natur der Fluorborsäure und der Borfluorwasserstoffsäure;

von *J. Berzelius.*

(Aus der Königl. Vet. Acad. Handl. für 1842; übers. von Dr. Wiggers.)

Die Fluorborsäure wurde 1810 von Thénard und Gay-Lussac entdeckt und in deren *Recherches physico-chimiques*, T. II. p. 38 beschrieben. Sie wurde erhalten, als sie das ebenfalls von ihnen entdeckte Fluorborgas bis zur völligen Sättigung von Wasser absorbiren ließen. Auf diese Weise bereitet, ist sie ein rauchendes, dickes und schweres Liquidum, aus dem durch Kochen eine gewisse Portion Fluorborgas wieder ausgetrieben werden kann; aber darauf raucht die Säure nicht mehr, sondern sie destillirt bei einem hohen Siedpunkte unverändert über. Sie ist dann der concentrirten Schwefelsäure ähnlich, und schwärzt, wie diese, verschiedene organische Stoffe. Gay-Lussac und Thénard geben an, daß sie mit Basen eigenthümliche Salze bildet, von denen sie jedoch nur das Ammoniumsalz darzustellen versuchten, durch dessen Sublimation (wobei Borsäure zurückblieb) es ihnen glückte, die Zusammenset-

zung dieser Säure darzulegen, nach den Ansichten der Zeit, aus Borsäure und aus Flußspathsäure, betrachtet als Sauerstoffsäuren.

Bei den Versuchen, welche ich 1824 der Königl. Acad. über verschiedene Fluorverbindungen mittheilte, zeigte es sich, daß das Fluorborgas, wenn es von Wasser absorhirt wird, ohne daß dasselbe auf einen höheren Sättigungsgrad gebracht wird, Borsäure absetzt, theils pulverförmig und theils beim Erkalten der durch die Absorption des Gases erhitzten Flüssigkeit in Krystallen.

Seitdem sich die chemischen Begriffe von der Natur der Salzbilder festgestellt hatten, glauben wir zu wissen, daß das Fluorborgas eine Verbindung von Fluor mit Bor ist, welche keinen Sauerstoff enthält, und welche, gleichwie mehrere andere ähnliche Verbindungen, durch Wasser auf die Weise zersetzt werden muß, daß sich der Sauerstoff mit dem Radikal und der Wasserstoff mit dem Salzbilder vereinigt. Dieses Factum war also keineswegs eigentlich unerwartet, und da dasselbe auswies, daß auf diese Weise Borsäure und Fluorwasserstoffsäure entstehen, so zeigte es auch das bis dahin unbekannte Verhältniß, in welchem Bor und Fluor mit einander verbunden waren. Aber es stellte sich dabei das Ungewöhnliche heraus, daß nicht die ganze Quantität von Fluorbor durch das Wasser auf diese Weise zersetzt wurde, sondern nur $\frac{1}{4}$ davon, und daß nach der Abscheidung der Borsäure der Rückstand eine saure Flüssigkeit war, die, mit Basen gesättigt, eigenthümliche, sauerstofffreie Salze gab, welche ich Borfluorsalze nannte, zusammengesetzt aus 1 At Fluorür und 1 At. Fluorbor, und von denen ich diejenigen beschrieben habe, welche mit den gewöhnlicheren, stärkeren Salzbasen gebildet werden (K. V. Acad. Handl. 1823. p. 68).

In der von mir untersuchten Borfluorwasserstoffsäure war $\frac{1}{4}$ von dem Bor des Fluorbors gegen Wasserstoff ausgewechselt worden, aber in Thénard's und Gay-Lussac's Fluorborsäure ist das Fluorbor scheinbar unzersetzt mit dem Wasser

vereinigt, ohne daß sich Borsäure abgeschieden hat. Sehr natürlich entstehen die Fragen: Was ist diese Säure? Wie verhalten sich ihre mit Basen gebildeten Salze zu den Borfluor-salzen?

Ehe ich zur Beantwortung dieser Fragen übergehe, will ich einige Betrachtungen über den Grad von Sicherheit anstellen, womit die Zusammensetzung des Fluorbors bekannt ist. Die Schwierigkeiten, welche man zu überwinden gehabt hat, um Kenntniß von dem Atomgewicht des Bors zu bekommen, sowohl in Rücksicht auf den Sauerstoffgehalt der Borsäure als auch auf die Anzahl von Sauerstoffatomen, welche diese Säure enthält, sind bekannt. Wir haben aus den darüber angestellten Versuchen den Schlufs gezogen, daß sie aus 1 At. Bor und 3 At. Sauerstoff besteht.

Bekanntlich haben wir gewichtige Gründe für die Annahme, daß die Gase aller Grundstoffe in einem bestimmten Volum eine gleiche Anzahl von einfachen Atomen enthalten. Damit stimmt auch die specifische Wärme derselben überein, welche ebenfalls gleich ist, und die Ausnahmen, welche z. B. bei den Gasen des Schwefels und des Phosphors stattfinden, beruhen offenbar auf allotropischen Verhältnissen. Denn in allen bekannten gasförmigen Verbindungen des Schwefels und des Phosphors, welche gewogen werden können, fällt das spec. Gew., mit Beobachtung gewöhnlicher und bei analogen Verbindungen stattfindender Condensations-Verhältnisse bei der Vereinigung, vollkommen normal nach dieser Annahme aus, mit den kleinen Abweichungen, welche der Druck der Atmosphäre auf leicht coërcibele Gase verursacht, und welche für diese Frage ganz vernachlässigt werden können. Daraus folgt also, daß das normale spec. Gewicht eines jeden Grundstoffs in Gasform sich zu dem Atomgewicht desselben verhalten wird, wie sich das spec. Gew. des Sauerstoffgases zu dem Atomgewicht desselben verhält, oder wie das spec. Gew. des Wassergases sich zu dem Atomgewicht des-

selben verhält. Es ist also möglich, das spec. Gew. eines Grundstoffs in Gasform zu berechnen, welches derselbe in der Temperatur hat, worin er in Gas verwandelt wird, auch wenn es nicht möglich ist, eine solche Wägung anzustellen; und ist das Atomgewicht richtig bekannt, so wird das berechnete Resultat sicherer, als ein directer Wägungsversuch, wenn dieser ausgeführt werden kann.

Das Bor gehört zu den Körpern, die nicht in Gasform erhalten werden können; das spec. Gew. desselben in Gasform muß also berechnet werden. Sein Atomgewicht ist 489,153. Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist = 100, und das spec. Gew. desselben ist nach Baron Wrede's Wägung = 1,1052. Es entsteht also folgende einfache Rechnung: $100 : 1,1052 = 489,153 : 1,50435$, welches das spec. Gew. des Bors in Gasform wird. Auf ähnliche Weise findet man, daß das spec. Gew. des Fluorgases = 1,2928 seyn muß.

Die Borsäure ist zusammengesetzt aus 1 At. Bor und 3 At. Sauerstoff, und wenn das Fluorbor durch Wasser gerade auch in Borsäure und in Fluorwasserstoffsäure zersetzt wird, so muß das Fluorbor aus 1 At. Bor und 6 At. oder 3 Aeq. Fluor bestehen. Dumas hat das Gas des Fluorbors gewogen, und das spec. Gew. desselben = 2,3124 gefunden. Es muß in Gasform bestehen aus:

$$1 \text{ Vol. Borgas} = 1,50435$$

$$6 \text{ " Fluorgas} = 7,75689$$

$$\text{zusammen wiegend} = 9,26115.$$

Wenn sich diese 7 Vol. im Augenblicke der Vereinigung von 7 zu 4 Vol. condensirt haben, einem Condensations-Verhältnisse, welches zu den gewöhnlichsten gehört, wenn in ein Gas eine gröfsere Anzahl von einfachen Volumen eingetreten ist, so

$$\text{ist das spec. Gew. des Fluorborgases } \frac{9,26115}{4} = 2,3153, \text{ und}$$

es besteht aus 1 Vol. Bor und 3 Vol. Fluor, welche 6 Vol. von dem einfachen Fluorgase entsprechen.

Machen wir eine entsprechende Berechnung für das spec. Gew. des Chlorborgases, in welchem das spec. Gew. des einen Bestandtheils durch directe Wägung hat controlirt werden können, so kommen wir zu einem eben so befriedigenden Resultat. Dumas hat das spec. Gew. des Chlorborgases durch directe Wägung bestimmt und dasselbe = 4,03532 gefunden.

$$1 \text{ Vol. Borgas} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad = \quad 1,50435$$

$$6 \text{ " Chlorgas} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad = \quad 14,64204$$

$$\hline 16,14639,$$

$$\text{condensirt von 7 Vol. auf 4 erhalten wir } \frac{16,14639}{4} = 4,03659.$$

Aus der Uebereinstimmung dieser beiden ergibt es sich, daß das Atomgewicht des Bors einigermaßen nahe dem richtigen Verhältnisse gefunden seyn muß *).

Aus dem Angeführten folgt mit Sicherheit, daß das Fluorbor aus 1 At. Bor und 3 Doppelatomen oder Aequivalenten Fluor

*) Es verdient bemerkt zu werden, daß, wenn man dieselben Berechnungen für die gasförmigen Verbindungen des Kiesel mit Fluor und mit Chlor ausführt, man eben so gute Uebereinstimmungen erhält. Dumas hat beide gewogen und für das Fluorkieselgas 3,600 und für das Chlorkieselgas 5,939 gefunden. Das nach dem Atomgewicht berechnete spec. Gew. für das Kieselgas ist = 3,0649.

$$1 \text{ Vol. Kieselgas} = 3,0649$$

$$1 \text{ Vol. Kieselgas} = 3,0649$$

$$6 \text{ " Fluorgas} = 7,7568$$

$$6 \text{ " Chlorgas} = 14,6420$$

$$\hline 10,8217.$$

$$\hline 17,7069.$$

Aber hier zeigt es sich, daß die 7 Vol. sich nicht zu 4, sondern zu 3 condensirt haben, denn $\frac{10,8217}{3} = 3,6072$ u. $\frac{17,7069}{3} = 5,9023$. Das Vol. der Salzbilder ist hier auf die Hälfte condensirt und das Volum des Kiesel ist verschwunden. Dieser Unterschied zwischen beiden wird nicht durch Berechnung von anderen relativen Atomverhältnissen in den Verbindungen eines derselben oder beider mit Sauerstoff und mit Salzbildern aufgehoben.

besteht = BFl_3 , und dafs es deshalb wissenschaftlich *Borsuperfluorid* genannt werden mufs.

Wenn das Borsuperfluorid bei der Auflösung im Wasser bis zur Sättigung keine Borsäure absetzt, oder die, welche anfänglich abgesetzt wird, wieder aufnimmt, so dafs in der concentrirten Flüssigkeit keine Borsäure mehr frei enthalten ist, so mufs diese Flüssigkeit entweder eine Auflösung von unverändertem Borsuperfluorid oder eine Verbindung von Fluorwasserstoffsäure mit Borsäure seyn. Ist sie ganz einfach eine Auflösung von Borsuperfluorid, so mufs sie durch Basen zersetzt werden, ist sie eine chemische Verbindung der Fluorwasserstoffsäure mit Borsäure, verbunden mit Wasser, also eine wasserhaltige Doppelsäure, so mufs sie mit Basen ähnliche Verbindungen eingehen, wie mit Wasser, d. h. es mufs Doppelsalze geben, worin 1 At. von einem borsäuren Salze mit 3 Atomen Fluorür der Base verbunden ist, für jedes Atom Borsäure, welches in dem Salze enthalten ist, und es müssen sich diese direct aus einem borsäurem Salze und einem Fluorür hervorbringen lassen.

Ich löste daher 1 Atomgewicht Na O , B O_3 und 3 Atomgewichte Fluornatrium zusammen in siedendem Wasser auf, eben so 1 Atomgew. Na O , 2B O_3 (Borax) und 6 Atomgew. Fluornatrium. Die Salze waren vor dem Abwägen frisch gegläut worden. Die Lösungen wurden durch Verdunstung in gelinder Wärme der Krystallisation überlassen, wobei sie bis auf den letzten Tropfen in regelmässigen Krystallen von einerlei Art anschossen, ohne dafs eins von den Salzen besonders auskrystallisirte. Beide Doppelsalze sind durchsichtig und in der Luft unveränderlich, aber sie verlieren Krystallwasser und werden weifs, ohne zu zerfallen, wenn sie an einem $+ 40^\circ$ warmen Orte liegen. Die Krystallform von beiden ist nach Hrn. Wallmarks Untersuchung gleich, nämlich vierseitige, dem Ansehen nach rechtwinklige Prismen, welche am Ende schief abgestumpft und mit zwei Ecken abgestumpft sind. Sie scheinen dem triklinometri-

schen oder dem tetartoprismatischen System anzugehören. Sie reagiren alkalisch und blähen sich ein wenig auf, ehe sie schmelzen, aber bedeutend weniger, wie die einfachen borsauren Salze. Das vor dem Löthrohr geschmolzene Salz erstarrt durchsichtig wie Glas.

Das Salz, welches aus $\text{NaO, B O}_3 + 3 \text{Na F}_2$ besteht, verlor beim Erhitzen im Platintiegel bis zum Schmelzen 27 pCt. an Gewicht, entsprechend der Formel $3 \text{Na F}_2 + \text{Na O, B O}_3 + 8 \text{H}_2 \text{O}$, welche nach der Rechnung 27,26 pCt. Wasser ausweist. Die geschmolzene Masse füllte sich beim langsamen Erkalten mit kleinen milchweißen Körnern, so dafs sie ihre Durchsichtigkeit nur an den dünnen Rändern, welche am schnellsten erstarrten, behielt. Beim Auflösen in kaltem Wasser blieb eine durchscheinende, körnige Salzmasse ungelöst zurück, welche im Ansehen dem Borfluornatrium glich, aber sie gab sich als kleine abgesetzte Krystalle von Fluornatrium zu erkennen, die, wenn sie mit der Flüssigkeit, nachdem dieselbe mit einer hinreichenden Quantität Wasser verdünnt worden war, gekocht wurden, sich wieder auflösten und beim Verdunsten das Doppelsalz wieder in klaren Krystallen hervorbrachten, die mit einer sehr grofsen Anzahl von Flächen versehen waren.

Das Salz $= 6 \text{Na F}_2 + \text{Na O, 2 B O}_3$ verlor beim Glühen 35,8 pCt., entsprechend 22 At. Wasser, welche nach der Rechnung 35,94 pCt betragen *), entsprechend den Formeln:

Die Vertheilung des Wassers zwischen beiden Verbindungen ist allerdings arbiträr und kann 10 At. in jeder ausma-

*) Dafs in diesen Versuchen der Wassergehalt ein wenig zu gering ausgefallen ist, rührt von der Eigenschaft dieser Salze her, in trockener Luft ein wenig Krystallwasser an der Oberfläche zu verlieren und dadurch trübe zu werden.

chen, wenn es nicht entschieden ist, daß der Krystallwassergehalt in dieser Verbindung derselbe seyn werde, wie wenn das Salz allein angeschossen ist. Die geschmolzene Masse dieses Salzes enthielt auch einige milchweisse Krystalle von Fluornatrium, zwischen denen das Uebrige durchsichtig war. Nach der Wiederauflösung in siedendem Wasser schoß das Salz beim Verdunsten bis auf den letzten Tropfen an, ohne daß es Borfluornatrium absetzte, und ohne Veranlassung zu der Vermuthung darzubieten, daß beim Glühen des Salzes Fluorbor gebildet worden und weggegangen sey.

Das letzte Glied in dem eben angeführten Salze enthält eine Verbindung von Fluornatrium mit borsaurem Wasser, in demselben relativen Verhältnisse, wie zwischen borsaurem Wasser und Borfluorwasserstoffsäure in der oben angeführten Fluorborsäure. Dabei entstand die Frage: Kann diese Verbindung für sich existiren? Zur Ausmittlung dieser Frage löste ich 1 Atomgew. lufttrockner krystallisirter Borsäure, $3\text{H}_2\text{O}$, BO_3 , und 3 Atomgew. geglühten Fluornatriums zusammen in siedendem Wasser auf und verdunstete die Lösung in gelinder Wärme, worauf dann beim Erkalten und nachher während fortdauernder freiwilliger Verdunstung die Verbindung in Krystallen anschoß, welche denen der vorhergehenden Salze ganz ähnlich waren, ohne daß Fluornatrium oder Borsäure getrennt auskrystallisirten. Aber der Wassergehalt der Verbindung konnte leider nicht mit Bestimmtheit ausgemittelt werden, weil sich beim Schmelzen des Salzes Borsuperfluorid entwickelte. Das Salz besaß nicht die Eigenschaft, in warmer Luft zu verwitern. Die Krystalle gehörten dem rhomboidalen System an.

Im Uebrigen ist es bemerkenswerth, daß Borate und Fluorüre der Gegenwart von Wasser zu bedürfen scheinen, um sich in Verbindung zu erhalten, und daß sie im geschmolzenen Zustande durch die Krystallkraft beim Erkalten getrennt werden.

In Wasser aufgelöst, geben sie mit Salzen der Erden und Metalle Niederschläge, die sich in den meisten Fällen wieder auflösen, bis eine gewisse Quantität von dem Fällungsmittel hinzugekommen ist. Wird dann mehr Wasser hinzugesetzt, so löst sich das Gefällte wieder auf, aber gewöhnlich mit Zurücklassung einer kleinen Portion von abgeschiedenem Fluorür. Die Auflösung von Na O , $2 \text{ B O}_3 + 6 \text{ Na F}_2$ fällt mit Chlorcalcium nur Fluorcalcium, erkennbar sowohl durch seine gelatinöse Beschaffenheit, als auch durch die Eigenschaft desselben, nach dem Waschen und Trocknen mit Schwefelsäure freie Fluorwasserstoffsäure zu entwickeln.

Ich schmolz Borax und Fluorcalcium in dem zur Bildung des Doppelsalzes erforderlichen Verhältnisse und mit einem kleinen Ueberschufs von Borax zusammen, pulverisirte das Glas und destillirte dasselbe in einer Glasretorte mit einer hinreichenden Menge concentrirter Schwefelsäure, wobei mit der Säure zugleich freie Borsäure überging. Das Glasgefäß wurde nicht angegriffen. Die überdestillirte Säure wurde in einem Platintiegel mit verdünnter reiner Fluorwasserstoffsäure vermischt, in der Absicht, die Borsäure zu binden, und dann im Wasserbade zur Austreibung der Fluorwasserstoffsäure verdunstet; dann wurde sie in dem Tiegel mit umgekehrt aufgelegtem Deckel eine gute halbe Stunde lang über der Flamme einer Spirituslampe gekocht, wobei sich ein großer Theil der Säure in Gestalt eines dicken Rauchs verflüchtigte. Die Säure wurde dann unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure erkalten gelassen. Sie hatte bei $+ 18^\circ$ ein specifisches Gewicht von 1,5842. Von dieser Säure wurden 10,511 Grammen abgewogen, mit Wasser verdünnt und in einem gewogenen Platintiegel auf 75,175 Grammen frisch geglühten und pulverisirten Bleioxyds gegossen. Dann wurde das Gemisch in gelinder Wärme verdunstet, dabei von Zeit zu Zeit umgerührt, bis zur Trockne, und die Masse darauf in dem Tiegel geschmolzen. Sie wog nun 81,54 Gramme, und

hatte also 4,176 Gr. Wasser abgegeben. Sie hatte folglich in 100 Theilen bestanden aus

Borsuperfluorid 60,27

Wasser 39,73.

Aber von diesem Wasser war ein Theil Sauerstoff in der Borsäure und Wasserstoff in der Fluorwasserstoffsäure gewesen 1 Atom Borsuperfluorid wiegt 837,606, und dieses war, nach dem eben angegebenen relativen Verhältnisse, mit 541,41 Theilen Wasser verbunden, die, mit einer Abweichung von — 18,0, 5 Atomen Wasser entsprechen, welche 562,4 wiegen. Diese geringe Abweichung, welche sehr leicht ein Beobachtungsfehler seyn konnte, ergab sich bei der Prüfung als von einer sehr geringen Portion Schwefelsäure herrührend, die in der angewandten Fluorborsäure enthalten, aber so unbedeutend war, daß ich eine Wiederholung des Versuchs für überflüssig hielt. Hieraus folgt also, daß die Fluorborsäure, von 1,5842 specifischem Gewicht aus 1 Atom Borsäure, 3 Doppelatomen Fluorwasserstoffsäure, zu denen 3 Atome Wasser gegangen sind, und 2 Atomen Wasser besteht = $\text{BO}_3 + 3\text{H}_2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Es ist wahrscheinlich, daß die concentrirte Säure, wenn sie in umgekehrter Ordnung bereitet wird, so daß man sie mit Borsuperfluorid übersättigt, und den Ueberschuß davon durch Kochen daraus austreibt, ein höheres specifisches Gewicht besitzt und nur 1 Atom Wasser enthält.

Das Resultat dieser Untersuchung besteht also darin, daß Thénard's und Gay-Lussac's Fluorborsäure eine wasserhaltige Doppelsäure ist, zusammengesetzt aus 3 Aequivalenten Fluorwasserstoffsäure und 1 Aequivalent Borsäure, und daß die Salze derselben von einer Verbindung zwischen einem Sauerstoffsalze und einem Haloidsalze ausgemacht werden. Dagegen ist die von mir beschriebene Borfluorwasserstoffsäure, welche entsteht, wenn die concentrirte Fluorwasserstoffsäure das Borsuperfluoridgas absorbirt, eine gepaarte Fluorwasserstoffsäure, deren Paarling

Borsuperfluorid ist, zusammengesetzt aus 1 Atom von jedem, und deren Salze keinen Sauerstoff enthalten, sondern aus 1 Atom Fluorür mit 1 Atom Borsuperfluorid verbunden bestehen. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist auf dieselbe Weise eine gepaarte Fluorwasserstoffsäure, deren Paarling Kieselsuperfluorid ist, aber sie besteht aus 3 Atomen Fluorwasserstoffsäure und 2 Atomen Kieselsuperfluorid.

Die Wechselwirthschaft; von *J. Liebig.*

Die genauesten Untersuchungen der thierischen Körper haben dargethan, daß das Blut, die Knochen, die Haare etc., so wie alle Organe, eine gewisse Anzahl von Mineralsubstanzen enthalten, mit deren Ausschluss in der Nahrung, ihre Bildung nicht stattfindet.

Das Blut enthält Kali und Natron so wie Verbindungen dieser Basen mit Phosphorsäure, die Galle ist reich an Alkalien, die Substanz der Muskeln enthält eine gewisse Menge Schwefel, das Blutroth enthält Eisen, der Hauptbestandtheil der Knochen ist phosphorsaurer Kalk, die Nerven- und Gehirnsubstanz enthält Phosphorsäure und phosphorsaure Alkalien, der Magensaft enthält freie Salzsäure.

Wir wissen, daß die freie Salzsäure des Magensaftes, daß ein Theil des Natrons im Blute, vom Kochsalz stammt, daß wir der Verdauung, dem Leben eine Grenze, durch den bloßen Ausschluss von Kochsalz setzen.

Geben wir einer jungen Taube Weizenkörner (Chossat, Bericht an die Academie in Paris, Juni 1842) zur Nahrung, in denen der Hauptbestandtheil ihrer Knochen, der phosphorsaure Kalk fehlt, so sehen wir, wenn sie gehindert ist, den ihr nothwendigen Kalk sich anderwärts zu verschaffen, daß ihre Kno-