

Winter von 1835 an? Es ist dieß nicht ganz unwahrscheinlich, trotz der großen Entfernung der Sandwichsgruppe vom Festlande, denn ich habe bereits früher darauf aufmerksam gemacht (Monatsberichte, I. S. 213), daß in diesem Jahre sogar zu Paramaribo, wo man als gewöhnliches Kälte-Extrem $21^{\circ},3$ C. betrachtet, das Minimum bis auf $16^{\circ},1$ herabgedrückt wurde, und daß sich also der Einfluß eines excessiv-continentalen Nordstroms bis in die *heißesten* Gegenden der neuen Welt und bis in die *Nähe des Aequators* (Paramaribo liegt in $5^{\circ} 45'$ n. Br.) erstreckt haben muß.

XV. *Einige Versuche, die Verschiedenheit in der chemischen Natur der Fluorborsäure und der Borfluorwasserstoffsäure zu bestimmen; von J. Berzelius.*

(Aus den *Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f. 1842.*)

Die Fluorborsäure ist i. J. 1810 von Thénard und Gay-Lussac entdeckt, und in deren *Recherches physico-chimiques*, T. II p. 38, beschrieben worden. Sie erhielten dieselbe, als sie das auch von ihnen entdeckte Fluorborgas bis zur vollen Sättigung von Wasser absorbiren ließen. Auf diese Weise bereitet, ist es eine rauchende, dicke und schwere Flüssigkeit, aus welcher durch Kochen eine gewisse Portion Fluorborgas ausgetrieben werden kann, worauf aber die Säure nicht mehr raucht, sondern bei einem höheren Siedpunkt unverändert überdestillirt. Sie gleicht dann der concentrirten Schwefelsäure, und schwärzt, wie diese, verschiedene organische Stoffe. Gay-Lussac und Thénard geben an, sie liefere mit Basen eigene Salze, obwohl sie kein anderes von diesen zu bereiten versuchten als das Ammoniumsalz, durch dessen

Sublimation, bei welcher Borsäure zurückbleibt, es ihnen glückte die Zusammensetzung dieser Säure, aus Borsäure und Flussspathsäure, betrachtet als Sauerstoffsäuren, nach der damaligen Ansicht zu erweisen.

Bei den Versuchen über verschiedene Fluorverbindungen, deren Resultate ich der K. Academie i. J. 1824 mittheilte ¹⁾, zeigte ich, daß Fluorborgas, wenn es von Wasser nicht bis zu einer hohen Sättigung absorbirt wird, Borsäure absetzt, theils in Pulverform, theils, beim Erkalten der durch die Absorption des Gases erhitzten Flüssigkeit, in Krystallen.

Nach Feststellung des Begriffs von der Natur der Salzbildner halten wir das Fluorborgas für eine Verbindung von Fluor mit Bor, ohne Sauerstoff, welche, wie mehrere ähnliche Verbindungen, auf eine solche Weise vom Wasser zersetzt werden muß, daß sich der Sauerstoff mit dem Radical und der Wasserstoff mit dem Salzbildner verbindet. Diese Thatsache war also eigentlich nicht unerwartet, und da sie zu erkennen gab, daß auf diese Weise Fluorwasserstoffsäure und Borsäure entstehen, so zeigte sie auch das bis dahin unbekannte Verhältniß, worin Bor und Fluor vereinigt sind. Allein sie zeigte auch die Ungewöhnlichkeit, daß nicht die ganze Quantität des Fluorbor auf diese Weise vom Wasser zersetzt ward, sondern nur ein Viertel davon, und daß, nach Abscheidung der Borsäure, eine Flüssigkeit übrig blieb, welche, mit Basen gesättigt, eigene sauerstofffreie Salze gab, welche ich Borfluorsalze nannte, zusammengesetzt aus 1 At. Fluorür und 1 At. Fluorbor, und von denen ich die mit den gewöhnlicheren stärkeren Salzbasen gebildeten in den *K. Vetensk. Acad. Handl.* 1823, p. 68, beschrieben habe ²⁾.

In der von mir untersuchten Borfluorwasserstoffsäure
war

1) S. Annal. Bd. II S. 113.

2) Ebendasselbst.

war ein Viertel des Bors vom Fluorbor durch Wasserstoff ersetzt, aber in Thénard's und Gay-Lussac's Fluorborsäure befand sich das Fluorbor scheinbar unzersetzt mit Wasser verbunden, ohne daß etwas Borsäure abgeschieden war. Es fragt sich nun ganz natürlich: Was denn diese Säure sey, und wie sich ihre mit Basen gebildeten Salze zu den Borfluorsalzen verhalten?

Ehe ich zur Beantwortung dieser Frage schreite, will ich einige Betrachtungen über den Grad von Sicherheit anstellen, mit welchem die Zusammensetzung des Fluorbors bekannt ist. Die Schwierigkeiten, die man zu überwinden hat, um zur Kenntniß des Atomgewichts vom Bor zu gelangen, in Rücksicht sowohl des Sauerstoffgehalts der Borsäure, als der in diese Säure eintretenden Zahl von Sauerstoffatomen, sind bekannt. Aus den deshalb angestellten Versuchen haben wir geschlossen, daß sie aus 1 At. Bor und 3 At. Sauerstoff bestehe.

Bekanntlich haben wir starke Veranlassung anzunehmen, daß die Gase aller Grundstoffe in einem gleichen Volume eine gleiche Anzahl einfacher Atome enthalten. Damit stimmt auch die specifische Wärme derselben überein, die auch gleich für alle ist. Die Ausnahme, die wir davon antreffen, z. B. bei den Gasen des Schwefels und Phosphors beruhen offenbar auf einem allotropischen Verhalten, denn in allen bekannten gasförmigen Verbindungen des Schwefels und Phosphors, welche gewägt werden können, erweist sich das specifische Gewicht, mit Beachtung des gewöhnlichen und bei analogen Verbindungen stattfindenden Condensationsverhältnisses, als vollkommen normal mit dieser Annahme, mit den kleinen Abweichungen, welche der Druck der Atmosphäre bei leicht coërcibeln Gasen verursacht, und die folglich bei dieser Frage gänzlich versäumt werden können. Hieraus folgt also, daß das normale spec. Gewicht eines jeden Grundstoffs in Gasform sich zu dessen Atomgewicht verhält wie das specifische Gewicht des Sauerstoffs (oder

Wasserstoffs) zum Atomgewicht desselben (oder des Wasserstoffs). Es ist also möglich, das specifische Gewicht welches ein Grundstoff in Gasform bei der Temperatur bei welcher er in Gas verwandelt worden, besitzt, zu berechnen, auch wenn es nicht möglich ist, eine solche Wägung anzustellen; und wenn das Atomgewicht richtig bekannt ist, so wird ein solches berechnetes Resultat sicherer als ein directer Wägungsversuch, wenn diese gemacht werden kann.

Das Bor gehört zu denen, welche nicht in Gasform dargestellt werden können; das specifische Gewicht desselben in Gasform muß folglich berechnet werden. Das Atomgewicht desselben ist 489,153. Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist, nach der Wägung vom Baron Wrede 1,1052. Man hat also die Proportion $100 : 1,1052 = 489,153 : 1,50435$, und letztere Zahl ist das specifische Gewicht des Bors in Gasform. Auf gleiche Weise findet man das spec. Gewicht des Fluorgases $= 1,2928$.

Die Borsäure ist zusammengesetzt aus 1 At. Bor und 3 At. Sauerstoff, und wenn das Fluorbor durch Wasser genau in Borsäure und Fluorwasserstoffsäure zerlegt wird, so muß dasselbe bestehen aus 1 At. Bor und 4 At. oder 3 Aequivalenten Fluor. Dumas hat das Fluorborgas gewägt und dessen specifisches Gewicht $= 2,312$ gefunden. Es muß also in Gasform bestehen aus:

1 Vol. Borgas	1,50435
6 Vol. Fluorgas	7,75680
Zusammen wägend	<u>9,26115.</u>

Wenn diese 7 Volume sich im Verbindungs-Augenblick zu 4 Volume verdichten, was eins der gewöhnlichen Verdichtungsverhältnisse ist, sobald eine größere Anzahl einfacher Atome in ein Gas eingeht, so ist das specifische Gewicht des Fluorborgases:

$$\frac{9,26115}{4} = 2,3153,$$

und dasselbe besteht aus 1 Vol. Bor und 3 Vol. Fluor, welche 6 Volumen des einfachen Fluorgases entsprechen.

Machen wir die entsprechende Berechnung für das specifische Gewicht des Chlorgases, bei dem das specifische Gewicht des einen Bestandtheils durch directe Wägung ermittelt werden kann, so kommen wir zu einem eben so befriedigenden Resultat. Dumas hat das specifische Gewicht des Chlorgases durch directe Wägung bestimmt und dasselbe = 4,03532 gefunden.

1 Vol. Borgas	1,50435
6 Vol. Chlorgas	14,64204
	<hr/>
	16,14639.

condensirt von 7 zu 4 Vol. erhalten wir:

$$\frac{16,14639}{4} = 4,03659.$$

Aus der Uebereinstimmung dieser beiden Resultate ergibt sich, daß die Zahl für das Atomgewicht des Bors dem richtigen Verhältniß ziemlich nahe gefunden worden seyn muß ¹⁾.

1) Es verdient bemerkt zu werden, daß wenn man die Berechnungen für die gasförmigen Verbindungen des Kiesel mit Fluor und Chlor anstellt, man eben so gute Uebereinstimmungen erhält. Dumas hat beide gewägt und das specifische Gewicht des Fluorkieselgases = 3,600, so wie das des Chlorkieselgases = 5,939 gefunden. Das spec. Gewicht des Kieselgases, berechnet aus dem Atomgewicht, ist 3,0649.

1 Vol. Kieselgas	= 3,0649	1 Vol. Kieselgas	= 3,0649
6 Vol. Fluorgas	= 7,7568	6 Vol. Chlorgas	= 14,6420
	<hr/>		<hr/>
	10,8217		17,7069

Hier aber zeigt sich, daß 7 Vol. condensirt sind nicht zu 4, sondern zu 3, denn:

$$\frac{10,8217}{3} = 3,6072 \text{ und } \frac{17,7069}{3} = 5,9023.$$

Das Volum des Salzbildners ist hier zur Hälfte condensirt und das Volum des Kiesel verschwunden. Dieser Unterschied zwischen beiden wird nicht gehoben durch Berechnung aus anderen relativen Atomverhältnissen in Verbindungen irgend eines oder beider mit Sauerstoff und Salzbildnern.

Aus dem Angeführten folgt mit Sicherheit, daß das Fluorbor aus 1 Atom Bor und 3 Doppelatomen oder Aequivalenten Fluor $=BF^3$ besteht, und also wissenschaftlich *Borsuperfluorid* genannt werden muß.

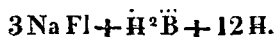
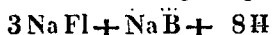
Da das Borsuperfluorid, bei Auflösung in Wasser bis zur Sättigung, keine Borsäure absetzt oder die anfangs abgesetzte wieder auflöst, so daß in der concentrirten Flüssigkeit keine freie Borsäure mehr gefunden werden kann, so muß diese Flüssigkeit entweder eine Auflösung von unverändertem Borsuperfluorid, oder eine Verbindung von Fluorwasserstoff und Borsäure seyn. Ist es ganz einfach eine Auflösung von Borsuperfluorid, so muß sie von Basen zersetzt werden; ist sie eine chemische Verbindung von Fluorwasserstoffsäure und Borsäure, verbunden mit Wasser, eine wasserhaltige Doppelsäure, so muß sie mit Basen gleichartige Verbindungen wie mit Wasser eingehen, d. h. es muß Doppelsalze geben, in welchen 1 At. eines borsäuren Salzes verbunden ist mit 3 At. Fluorür der Base, für jedes im Salze gefundene Atom Borsäure, und diese müssen sich leicht direct durch ein borsäures Salz und ein Fluorür hervorbringen lassen.

Ich löste deshalb 1 Atomgewicht NaB und 3 Atomgewichte Fluornatrium, so wie 1 Atomgewicht NaB^2 , Borax, und 6 Atomgewichte Fluornatrium, welche Salze kurz vor der Wägung gegläht worden waren, zusammen in siedendem Wasser auf, und überliefs sie der Krystallisation beim Abdunsten in gelinder Wärme. Dabei schofs die Flüssigkeit bis zum letzten Tropfen in regelmäßigen Krystallen von einer einzigen Art an, ohne daß sich irgend ein anderes Salz ausschied. Beide Doppelsalze sind durchsichtig, an der Luft unveränderlich, verlieren aber ihr Krystallwasser und werden weiß, ohne an einem $40^\circ C.$ warmen Ort zu zerfallen. Die Krystallform beider ist, nach Hrn. Wallmark's Untersuchung, gleich, bestehend in vierseitigen, dem Ansehen nach rechtwinklichen Prismen, am Ende schief abgestumpft,

und mit zwei abgeschnittenen Ecken. Sie scheinen zum triklinometrischen oder tetartoprismatischen Systeme zu gehören. Sie reagiren alkalisch und schwellen, ohne zu schmelzen, etwas auf, aber bedeutend weniger als die einfachen borsäuren Salze. Das vor dem Löthrohr geschmolzene Salz gesteht zu einem durchsichtigen Glase.

Das Salz, welches aus $\text{Na}\ddot{\text{B}} + 3\text{NaFl}$ gebildet worden, wurde im Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Es verlor dabei 27 Proc. an Gewicht, entsprechend der Formel $3\text{NaFl} + \text{Na}\ddot{\text{B}} + 8\text{H}$, die 27,26 Procent Wasser angiebt. Die geschmolzene Masse füllte sich beim Erkalten langsam mit kleinen milchweißen, kubischen Körnern, und blieb nur in den dünnen Kanten durchsichtig, wenn es schnell gestand. Beim Auflösen in kaltem Wasser hinterliefs es eine durchscheinend körnige Salzmasse, die wie Borfluornatrium aussah, sich aber als kleine Krystalle von Fluornatrium erwies, welche, wenn sie mit der, durch eine hinreichende Menge Wasser verdünnten Flüssigkeit gekocht wurden, sich wieder auflösten und beim Abdunsten ein Doppelsalz in klaren, mit sehr vielen Flächen versehenen Krystallen lieferten.

Das Salz von $6\text{NaFl} + \text{Na}\ddot{\text{B}}^2$ verlor beim Glühen 35,8 Proc., entsprechend 22 Atomen Wasser, welches nach Rechnung 35,94 Proc. beträgt ¹⁾, gemäß der Formel:



Die Vertheilung des Wassers zwischen den beiden Verbindungen ist sicher willkürlich, und kann 10 At. in jeder betragen, da es nicht erwiesen, daß der Krystallwassergehalt in dieser Verbindung derselbe ist als in dem für sich angeschossenen Salz. Die geschmolzene

1) Daß bei diesem Versuch der Wassergehalt etwas zu klein ausgefallen, rührt von der Eigenschaft des Salzes her, in trockner Luft etwas Krystallwasser an der Oberfläche zu verlieren und dadurch trübe zu werden.

Masse dieses Salzes enthielt auch einige milchweisse Krystalle von Fluorcalcium, zwischen welchen das Uebrige durchsichtig war. Diese wiederum in siedendem Wasser aufgelöst, schoß beim Erkalten bis auf den letzten Tropfen an, ohne Borfluornatrium abzusetzen und ohne Anlaß zu der Vermuthung zu geben, daß beim Glühen des Salzes etwas Fluorbor gebildet worden und fortgegangen sey.

Das letzte Glied in dem eben angeführten Salze enthält eine Verbindung von Fluornatrium mit borsauerm Wasser, in demselben relativen Verhältnisse wie zwischen dem borsaueren Wasser und der Fluorwasserstoffsäure in der oben erwähnten Fluorborsäure. Es fragt sich nun: Kann diese Verbindung für sich bestehen? Um diese Frage zu beantworten löste ich 1 Atomgewicht lufttrockene krystallisirte Borsäure, H^3B und 3 At. geglühten Fluornatriums zusammen in siedendem Wasser auf und dunstete die Lösung in gelinder Wärme ein, da dann beim Erkalten und später bei fortgesetzter freiwilliger Abdunstung die Verbindung in Krystallen anschoß, ganz den vorhergehenden Salzen gleich, ohne daß Fluornatrium oder Borsäure für sich anschoß; leider konnte ich aber den Wassergehalt nicht mit Bestimmtheit ermitteln, da beim Schmelzen des Salzes Borsuperfluorid entwickelt ward. Das Salz hatte nicht die Eigenschaft, in warmer Luft zu verwittern. Die Krystalle gehörten zum rhomboëdrischen System.

Es ist übrigens bemerkenswerth, daß die Borate und Fluorüre der Gegenwart des Wassers zu bedürfen scheinen, um in Verbindung gehalten zu werden, und daß sie im geschmolzenen Zustande durch die Krystallisationskraft beim Erkalten von einander getrennt werden. Aufgelöst in Wasser, geben sie mit Erd- und Metallsalzen Niederschläge, welche in den meisten Fällen wieder aufgelöst werden, sobald eine gewisse Menge des Fällmittels hinzukommt. Setzt man viel Wasser hinzu, so löst sich der Niederschlag wieder auf, aber gewöhnlich

mit Hinterlassung einer kleinen Portion abgeschiedenen Fluorürs. Die Auflösung von $\text{NaB}^2 + 6\text{NaFl}$ giebt mit Chlorcalcium einen Niederschlag von Fluorcalcium, erkennbar sowohl an der gallertigen Beschaffenheit als an der Eigenschaft, nach dem Waschen und Trocknen mit Schwefelsäure freie Fluorwasserstoffsäure zu entbinden.

Ich schmolz Borax mit Fluorcalcium in dem zur Bildung des Doppelsalzes nöthigen Verhältnisse zusammen, mit Zusatz von einem kleinen Ueberschufs an Borax, pülverte das Glas, und destillirte dasselbe in einer Glasretorte mit einer hinreichenden Menge concentrirter Schwefelsäure, wobei zugleich freie Borsäure mit der Säure überging. Die Retorte ward nicht angegriffen. Die überdestillirte Säure wurde, in der Absicht die Borsäure zu binden, in einem Platintiegel mit reiner Fluorwasserstoffsäure verdünnt, zur Vertreibung der Fluorwasserstoffsäure im Wasserbade verdunstet, und darauf in dem mit umgekehrtem Deckel bedeckten Tiegel eine gute halbe Stunde über einer Weingeistflamme gekocht, wobei sich ein großer Theil der Säure unter dickem Rauch verflüchtigte. Ich liefs die Säure unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure erkalten. Sie hatte bei $+18^\circ$ C. ein spec. Gewicht von 1,5842. Von dieser Säure wurden 10,511 Grm. abgewogen, mit Wasser verdünnt, und, in einem Platintiegel, auf 75,175 Grm. frisch geglühten gepülverten Bleioxyds gegossen. Das Gemenge wurde in gelinder Wärme abgedunstet, unter bisweiligem Umrühren eingetrocknet und darauf die Masse im Tiegel geschmolzen. Sie wog nun 81,54 Grm. und hatte folglich 4,176 Wasser abgegeben. Sie hatte also bestanden aus:

Borsuperfluorid	60,27
Wasser	39,73.

Aber von diesem Wasser war ein Theil als Sauerstoff in der Borsäure und als Wasserstoff in der Fluorwasserstoffsäure gewesen. Ein Atom Borsuperfluorid wiegt

837,606, und dieses war, nach dem angegebenen relativen Verhältnisse, verbunden gewesen mit 544,41 Th. Wasser, was, mit einer Abweichung von 18,0 fünf Atomen Wasser entspricht, die 562,4 wiegen. Diese geringe Abweichung, die sehr leicht ein Beobachtungsfehler seyn konnte, zeigte sich bei der Prüfung als herrührend von einer in der angewandten Fluorborsäure enthaltenen ganz geringen Portion Schwefelsäure, einer so geringen, daß ich die Wiederholung des Versuchs für überflüssig hielt. Hieraus folgt also, daß Fluorborsäure von 1,5842 spec. Gewicht aus 1 Atom Borsäure, 3 Doppelatomen Fluorwasserstoffsäure, wozu 3 Atome Wasser gehen, und 2 Atomen Wasser besteht, $= \text{B} + 3\text{HFl} + 2\text{H}$. Glaublich ist, daß die concentrirte Säure, in umgekehrter Ordnung bereitet, nämlich mit Borsuperoxyd übersättigt und der Ueberschuß davon durch Kochen ausgetrieben, ein höheres specifisches Gewicht besitzt und bloß 1 Atom Wasser enthält.

Das Resultat dieser Untersuchung ist also, daß Thénard und Gay-Lussac's Fluorborsäure aus 3 Aequivalenten Fluorwasserstoffsäure und 1 Aequivalent Borsäure besteht, und deren Salze eine Verbindung von einem Sauerstoffsalz und einem Haloïdsalz darstellt. Dagegen ist die von mir beschriebene Borfluorwasserstoffsäure, welche entsteht, wenn concentrirte Fluorwasserstoffsäure Borsuperfluoridgas absorbirt, eine gekoppelte Fluorwasserstoffsäure, deren Kopplung Borsuperfluorid, zusammengesetzt aus 1 At. von jedem Bestandtheil, ist, und deren Salze keinen Sauerstoff enthalten, sondern aus 1 Atom Fluorür, verbunden mit 1 At. Borsuperfluorid, bestehen. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist auf gleiche Weise eine gekoppelte Fluorwasserstoffsäure, deren Kopplung Kieselsuperfluorid ist, aber aus 3 At. Fluorwasserstoffsäure und 2 At. Kieselsuperfluorid besteht.
