

---

I. *Ueber das Sättigungsvermögen der Borsäure;  
von J. J. Berzelius.*

(Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f. 1834) <sup>1)</sup>.

---

Bekanntlich drücken wir im Allgemeinen das Sättigungsvermögen einer Säure durch die Sauerstoffmenge aus, die in einer Base enthalten ist, welche von 100 Theilen wasserfreier Säure zu einem neutralen Salze gesättigt wird. Wenn es sich um die stärkeren Säuren handelt, und besonders wenn die Base zugleich eine der kräftigeren ist, hält es nicht schwer zu sagen, was ein neutrales Salz sey. Sind stärkere Säuren mit schwächeren Basen vereinigt, so betrachtet man die Verbindung als neutral, wenn der Sauerstoff in der Base sich zum Sauerstoff in der Säure verhält wie in dem Natron- oder Kalisalz dieser Säure, ohne Rücksicht darauf zu nehmen, ob die Reactionen der Verbindung fortwährend zeigen, daß die Säure darin nicht so neutralisirt ist wie in dem mit dem Alkali hervorgebrachten Salze. Auch hier ist die Frage, was ein neutrales Salz sey, nicht zweideutig; besonders wenn sich daneben, bei Betrachtung der Zusammensetzung des Salzes nach den Ansichten der Atomentheorie, ein ganz einfaches Zahlenverhältniß ergibt, das nämlich: daß die Base für jedes in ihr enthaltene Atom Sauerstoff ein Atom Säure aufnimmt, und folglich, wenn die Base ein Atom Sauerstoff enthält, mit einem Atom Säure ein neutrales Salz giebt. Wenn aber eine Säure schwach ist, wenn ihre Atomen-Zusammensetzung noch auszumitteln bleibt, so werden diese Verhältnisse verwickelter.

1) Eine vorläufige Notiz von dieser Arbeit wurde bereits in Bd. XXXIII S. 98 dies. Annal. mitgetheilt. P

Die Salze der Kohlensäure mit Baryterde und Kalkerde reagiren, ungeachtet sie nicht ganz unlöslich in Wasser sind, nicht alkalisch, wenn der Sauerstoff der Säure das Zweifache des der Base ist, und, wenn man die Atomen-Zusammensetzung der Kohlensäure als gegeben betrachtet, bestehen sie aus 1 Atom Säure und 1 Atom Basis, lassen sich also als neutral ansehen. Das ihnen proportionale Kali- und Natronsalz wird deshalb auch für neutral gehalten, ungeachtet es stark alkalisch schmeckt und reagirt, und die Bicarbonate werden zu den Salzen mit Ueberschuß an Säure gerechnet, wiewohl auch sie alkalisch reagiren. Die Bicarbonate der alkalischen Erden existiren nur in aufgelöster Form, aber diese reagiren sauer. Hieraus ersieht man deutlich, wie unbestimmt der Begriff von Neutralität wäre, wenn er von dem Verhalten gegen die Pflanzensäure hergenommen würde.

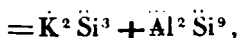
Aus dem Vorhergehenden ist also klar, daß wenn das Atomengewicht einer Säure gegeben ist, dasselbe auch mit dem Sättigungsvermögen der Fall ist, und umgekehrt; allein andererseits folgt daraus, daß wenn eine Säure keine so starke Verwandtschaft zu Basen, besonders zu den alkalischen, besitzt, um mit ihnen bestimmte neutrale Verbindungen zu geben, das Sättigungsvermögen derselben sich nur aus deren Atomgewicht bestimmen läßt, sofern dieses anderweitig als im Zusammenhang mit dem Sättigungsvermögen gefunden werden kann, sonst werden beide unsicher und lassen sich nur vermuthungsweise mit größerer oder geringerer Wahrscheinlichkeit festsetzen. Dieß letztere ist der Fall mit der Bor- und Kieselsäure gewesen.

Die Radikale beider Säuren gehen mit dem Fluor Verbindungen ein, welche sich nur in einem bestimmten Verhältnisse mit anderen Fluorüren vereinigen, und dieß Verhältniß sollte man bei einer Atomen-Berechnung der Sauerstoff-Verbindungen zum Grunde legen können, zumal man weiß, daß Wasser sie auf eine solche

Weise zerlegt, daß die Radikale oxydirt werden und das Fluor auf Kosten des Wassers sich mit Wasserstoff verbindet.

Nimmt man z. B. an, das Fluorsiliciumkalium sey nach dem einfachsten Atomen-Verhältnisse seiner Elemente zusammengesetzt, so würde man die Zusammensetzung durch die Formel:  $\text{KF} + \text{SiF}^2$  ausdrücken können, in welcher das Atom des Kiesels anderthalb Mal so schwer angenommen ist, als wir es gewöhnlich berechnen, und die Kieselerde bestände dann aus 1 Atome Kiesel und 2 Atomen Sauerstoff.

Ueberträgt man diese Berechnung auf die allgemeinste der auf unsern Erdkörper vorkommenden chemischen Verbindungen, nämlich den Feldspath, so würde das Atomenverhältniß der Bestandtheile desselben werden:



d. h. das Thonerdesilicat im Feldspath würde bestehen aus 2 Atomen Basis und 9 Atomen Säure; dieß ist unter den bisher aufgefundenen Verbindungsweisen niemals vorgekommen, und kann folglich, wegen seiner geringen Wahrscheinlichkeit, als Beweis betrachtet werden, daß die Elemente in den Kieselfluorverbindungen nicht in dem, von der angeführten Formel vorausgesetzten einfachen Verhältnisse zusammengepaart seyn können. Wie diese zusammengesetzt angesehen werden, wenn die Kieselerde  $= \text{Si}$  angenommen wird, ist bekannt.

Wollte man darauf bestehen, dasjenige Verhältniß bei den Sauerstoff- und Fluorverbindungen, welches bei beiden die relativ einfachste Zahl liefert, als das richtige anzusehen, so würde die Kieselerde aus einem Atom von jedem Elemente bestehen, und der Fluorkiesel ein Atom Kiesel auf ein Doppelatom Fluor enthalten. Dabei würde es aber eben so ungewöhnlich, daß 1 Atom Fluorkalium 2 Atome Fluorkiesel aufnehmen soll; auch würde beim Feldspath, wo das Atom Kali mit 3 und das der Thonerde mit 9 Atomen Kieselsäure vereinigt wäre, eine

Verbindungsweise eintreten, die nicht ihres Gleichen hat. Hier stehen wir also immer in Ungewissheit.

Beim Bor ist dagegen das Verhältniß ganz umgekehrt. Die Zusammensetzung der Borfluorverbindungen giebt den wahrscheinlichsten Typus für die der Borate; als man aber versuchte sie anzuwenden, war nicht eine einzige Verbindung bekannt, welche man mit Sicherheit so zusammengesetzt annehmen konnte, daß der Sauerstoff in der Base ein Drittel von dem in der Säure wäre. Dagegen schienen alle Versuche anzudeuten, daß die dem Borax proportionalen Salze, in denen der Sauerstoff der Säure das Sechsfache des der Base ist, sich vorzugsweise bilden würden. Zwar hat Arfvedson <sup>1)</sup> gefunden, daß beim Zusammenschmelzen von wasserfreier Borsäure mit einem Ueberschuß von wasserfreiem kohlen-sauren Kali eine Quantität Kohlensäure fortgeht, deren Sauerstoff zum Sauerstoff der Borsäure (welcher bei Arfvedson's Arbeit noch nicht mit Sicherheit bestimmt war, weshalb auch der Versuch zu keinem Resultate führte) wie 2:3 ist; allein als er statt des Kalis kohlen-saures Natron anwandte, ging die Hälfte mehr Kohlensäure fort. Bei den Versuchen, welche Arfvedson anstellte, um mehr Verbindungen von Ammoniak mit Borsäure darzustellen, erhielt er dieselben von solcher Zusammensetzung, daß die Säure 4, 6 und 12 Mal so viel Sauerstoff als die Base enthielt (angenommen diese wäre  $\text{NH}^4$  oder Ammoniumoxyd).

Als ich später aus diesen Versuchen die Atom-Zusammensetzung der Borsäure herleiten wollte, glaubte ich, der Versuch führe zu der Vermuthung, die Säure bestehe aus 1 At. Bor und 6 At. Sauerstoff <sup>2)</sup>. Nachdem indeß die Erfahrungen über die Verhältnisse, in welchen einfache Körper sich mit einander verbinden, sich allmäh-

1) *Kongl. Vet. Acad. Handl. f.* 1824, p. 83. (Ann. Bd. II S. 130.)

2) *Ibid.* p. 89. (Ann. Bd. II S. 136.)

lig immer fort vermehrt hatten, wurde eine so große Anzahl Sauerstoffatome, verbunden mit Einem Atome eines einfachen Radikals, weniger wahrscheinlich, und wirklich sind jetzt 7 Atome Sauerstoff gegen 2 Atome eines einfachen Radikals bei den unorganischen Verbindungen das höchste bekannte Verhältniß zwischen den Atomen des Sauerstoffs und eines Radikals. In Betracht hievon nahm ich an, die Borsäure enthalte 2 Atome Radikal und 6 Atome Sauerstoff, und fand diese Vorstellung um so weniger unpassend, als wir Säuren haben, die aus 2 Atomen Radikal mit 5 und 7 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt sind. Ungeachtet diese Ansicht Beifall fand, so ist sie doch von Andern als eine unbegründete dargestellt worden. Man übersah dabei mein Bemühen, die Annahme des Verhältnisses nicht über das durch die Erfahrung bestätigte auszudehnen, kraft dessen ich glaubte, für das Atomgewicht der Borsäure keine Menge annehmen zu dürfen, in welcher es nicht bekannt war, daß sie mit Basen verbunden werden könnte.

Indefs haben sich späterhin andere Verhältnisse gezeigt. Heinrich Rose fand <sup>1)</sup>, daß in dem aus einer Boraxlösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällten Salz die Borsäure drei Mal so viel Sauerstoff, als das Silberoxyd enthält. Eben so fand Wöhler, daß aus einem Gemenge von Borax und schwefelsaurer Talkerde unter gewissen Umständen eine ähnlich zusammengesetzte borsäure Talkerde herauskrystallisirt <sup>2)</sup>. Meine eigenen Untersuchungen der tellursauren Salze, bei denen es gelang, das Atomgewicht der Tellursäure unabhängig von dem Sättigungsvermögen derselben zu bestimmen, zeigten ein sehr analoges Verhältniß, wie bei der Borsäure. Es bildeten sich nämlich vorzugsweise Bi- und Quadritellurate, die dennoch, falls die Base ein Alkali war, alka-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XIX S. 153.

2) Ebendasselbst, Bd. XXVIII S. 525.

lisch reagirten, und die Verbindungen, welche, in der oben angeführten Bedeutung *neutral* waren, liefsen sich nur mit besonderen Handgriffen darstellen. Diefs erregte bei mir die Vermuthung, dafs neutrale Borate nur deshalb seither unbekannt gewesen seyn, weil man sie darzustellen nicht versucht habe.

In den zuvor erwähnten Versuchen war es mir nicht geglückt, ein diesem Sättigungsgrad entsprechendes Ammoniaksalz darzustellen. Diefs beweist jedoch nicht viel, denn ein dem kohlensauren Kalk proportionales Salz von Kohlensäure und Ammoniak hat auch noch nicht in fester Gestalt erhalten werden können. Diese Verbindung brauchte nur zerfliefslich zu seyn, um niemals auf nassem Wege erhalten werden zu können. Dafs es dagegen eine solche Verbindung mit Kali giebt, haben die Versuche von Arfvedson gezeigt, wiewohl derselbe nicht gesucht hat, sie ungemengt zu erhalten.

Was das Natronsalz betrifft, so habe ich dabei eine andere Methode befolgt als Arfvedson. Ich löste Borax und kohlensaures Natron zusammen in Wasser, und kochte das Gemenge in einem Gefäfs, das mit einer in Kalkwasser geleiteten Gasentwicklungsröhre versehen war. Schon von den ersten Dämpfen begann das Kalkwasser getrübt zu werden, und diefs dauerte so lange als das Kochen, welches eine Stunde fortgesetzt wurde, ab und zu unter Auffangung der Dämpfe in Kalkwasser. Nach diesem Verhalten scheint man berechtigt, den Borax als ein Biborat anzusehen. Darauf mengte ich krystallisirten Borax und wasserfreies kohlensaures Natron gepulvert zu gleichen Atomgewichten in einem wohl gewogenen Platintiegel und erhitzte die Masse, wobei sie sehr stark aufschwoll; als sie endlich ihr Volum nicht mehr vergrößerte, setzte ich den Tiegel in einen anderen gröfseren, legte den Deckel darauf, und erhitzte ihn bis zu der Schmelztemperatur des Silbers. Die Masse hatte genau eben so viel verloren, als zusammen das Wasser

des Boraxes und die Kohlensäure des Natrons betrug. Beim Oeffnen des Tiegels fand sich das Salz zwar etwas zusammengefallen, allein ohne alle Anzeigen von Schmelzung, wodurch es sich bestimmt vom Borax unterscheidet, da dieser beim Glühen flüssig wird. Das Salz wurde mit Wasser übergossen, welches es löste und sich dabei erhitze. Die Lösung wurde durch Wärme unterstützt. Sie wurde in einem gegen den Luftzutritt hermetisch verschlossenen Gefäße langsam erkalten gelassen, und schofs dabei in großen, durchsichtigen und regelmässigen Krystallen an. Mehre derselben, welche sich nicht gruppiert hatten, bildeten schiefe vierseitige Prismen, mit schief abgeschnittenen Enden. Die Winkel, mit Hat'y's Goniometer, ohne Anspruch auf große Genauigkeit bestimmt, betrugen  $70^{\circ}$  und  $110^{\circ}$ , und die schiefe Endfläche des Prismas machte gegen dieselben ungefähr gleiche Winkel.

Diefs Salz hat folgende Eigenschaften. Es schmeckt ätzend alkalisch, und beschlägt ziemlich schnell an der Luft, wobei die Krystalle durch die Kohlensäure der Luft auf ihrer Oberfläche in ein Gemenge von Carbonat und Biborat verwandelt werden; doch dauert es lange ehe diese Veränderung den Krystall ganz durchdringt. Es schmilzt bei  $+57^{\circ}$  C. in seinem Krystallwasser, besteht aber nicht beim Erkalten; erst nach längerer Zeit schieft das Salz an und dann oft durch und durch, wobei es obenauf eine dünne Schicht einer wasserhaltigeren Flüssigkeit zurückläßt. Ein Theil des Salzes wurde in seinem Krystallwasser geschmolzen und in einer verkorkten Flasche stehen gelassen. Es schofs beim Erkalten nicht an, und es wurde mehre Tage einer Temperatur von  $0^{\circ}$  ausgesetzt, ehe sich Krystalle zeigten. Diese vermehrten sich langsam, und als sie ein Viertel der Masse ausmachten, gofs ich die Flüssigkeit ab und trocknete die Krystalle auf Fließpapier, um deren Wassergehalt zu untersuchen. Löst man das Salz anfangs nur in der Menge Wasser, welche es zu seinem Krystallwasser

erfordert, so schießt es viel schwerer an. Wenn das in seinem Krystallwasser geschmolzene Salz stärker erhitzt wird, so kommt es in's Kochen, gesteht endlich und fängt an aufzuschwellen, wobei es sich weit mehr aufbläht als der Borax, weil es sich nach Verlust seines sämtlichen Wassers nicht mehr in der gewöhnlichen Glühhitze schmelzen läßt. Die schaumige Masse, welche nach dem Erkalten zurückbleibt, zerfällt zwischen den Fingern leicht zu Pulver und kohensäuert sich sehr schnell an der Luft.

1,046 Grm. auserlesener Krystalle dieses Salzes, über Schwefelsäure von anhängender Feuchtigkeit befreit, hinterließen nach vollem Glühen 0,502 Grm. wasserfreien Salzes und verloren 0,542 Wasser, entsprechend 8 Atomen Wasser, so daß die Zusammensetzung des Salzes durch  $\text{NaB} + 8\text{H}$  ausgedrückt werden kann. 4,098 Grm. von den aus dem krystallisirten und sodann geschmolzenen Salze angeschossenen Krystallen gaben 2,26 Grm. geglühten Salzes, was einen Wassergehalt von 6 Atomen anzeigt. 8 Atome machen 52,11 Procent und 6 Atome 44,832 Procent Krystallwasser.

Das *Kalisalz* erhält man, wenn abgewogene Mengen von Borsäure und kohensaurem Kali wohl gemengt und erhitzt werden. Es schmilzt in strenger Weißglühhitze. Es löst sich in sehr wenig Wasser und kann daraus schwerlich in regelmässigen Krystallen erhalten werden. Es kohensäuert sich an der Luft, und verhält sich ganz wie das vorhergehende.

Auflösungen dieser Salze, zu neutralen Auflösungen von Erd- und Metalloxydsalzen gesetzt, erzeugen andere Borate von demselben Sättigungsgrad. Was man dabei vielleicht nicht vermuthen würde, ist, daß die Borate der alkalischen Erden auf diesem Punkt nicht unbedeutend löslich sind in Wasser, so daß der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder auflöst, bis ganz viel von dem



Borate hinzugesetzt worden ist. In der Wärme löst sich noch mehr als in der gewöhnlichen Temperatur.

Aus dem Angeführten folgt, daß die Borsäure eine Klasse von Salzen liefert, in welchen die Säure drei Mal so viel Sauerstoff enthält als die Basis, in welchen folglich 1 Atom Säure als verbunden mit 1 Atom Basis von 1 Atom Sauerstoffgehalt angesehen werden kann. Nach dem oben festgestellten Begriff von Neutralsalzen müssen wir diese Salze als neutrale Borate betrachten, den Borax als ein Biborat, und die Salze, worin die Säure 12 Mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält, als Quadriborate.

Die Zusammensetzung des *Boracits*, so wie sie durch Arfvedson's Versuche bestimmt worden <sup>1)</sup>, nämlich 30,3 Talkerde und 69,7 Borsäure, wobei der Sauerstoff der Säure das Vierfache des der Base ist, bietet ein für eine Säure mit drei Atomen Sauerstoff minder gewöhnliches Verhalten dar. Diese Zusammensetzung, ausgedrückt durch die Formel  $Mg^3 B^4$ , ist zwar nicht ganz ohne Beispiel; allein so lange solche Verhältnisse selten sind, müssen sie verdächtig seyn. Es ist nicht das Resultat der Analyse, welches ich in Frage stelle, da dasselbe schwerlich mit einem etwas großen Fehler behaftet seyn kann, sondern die in obiger Formel ausgedrückte Vorstellung über die Verbindungsweise. Die doppelten elektrischen Axen der Verbindung und ihre unsymmetrischen Abstumpfungsflächen könnten möglicherweise auf einer Verbindung wie diese:  $MgB^2 + 2MgB$  beruhen. Doch liegt dieß jenseits einer Gränze, welche die Erfahrung noch nicht zu übersteigen vermocht hat.

1) *Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f. 1822, p. 92.*