

Die nach den Dichtigkeitsverhältnissen bestimmte chemische Verwandtschaft von Me- tallen in einigen Salzreihen.

Von W. Müller-Erbach.

Wie früher bei den Metalloxyden, den Haloidsalzen und den bekanntesten Reihen von Sauerstoffsalzen, so sind nachstehend für fünf andere Salzreihen je das Volumen eines Salzes und eines Metalls so zusammengestellt, dass bei einer durch die ganze Reihe fortgesetzt gedachten Umsetzung oder einer Substitution des einen Metalles durch ein anderes der von der ganzen wirksamen Masse eingenommene Raum fortwährend kleiner wird. *) Dabei ist der Unterschied des Gesamtvolumens der einzelnen Gruppen um so grösser, je weiter die Metalle in einer so entworfenen Reihe von einander abstehen. Innerhalb der wiederholt **) bezeichneten Grenzen wird dann angenommen, dass jede der so möglichen Contractionen eine grössere Verwandtschaft des gebundenen Metalls anzeigt, und es werden deshalb diese Affinitätsabstufungen mit anderen Erfahrungen über dieselben verglichen. Als wichtigste unter den letzteren gelten die directen Umsetzungen ohne Mitwirkung eines Lösungsmittels, dann die Ausscheidungen von Metallen und Oxyden, die elektrische Spannungsreihe und die Wärmetönungen bei der Bildung der Verbindungen, die theilweise aus verwickelten Prozessen abgeleiteten Wärmetönungen weichen für die Oxyde der leichten Metalle von anderen Affinitätsbestimmungen ganz ab, ***) sonst erhält man nach denselben wie nach den übrigen Methoden eine merkwürdiger Weise meist übereinstimmende Reihenfolge der Elemente, wie das speciell für die Fällung der Metalle aus den Lösungen der verschiedenartigen Salze von Fischer nachgewiesen ist. Die nachstehend mitgetheilten Berechnungen erstreckten sich auf die wasserfreien Salze der Ameisensäure, Essigsäure, Chlor- säure, Bromsäure, Jodsäure und der Phosphorsäure.

*) U. a. Chem. Ges. Ber. 1881, 2212.

**) Ann. d. Chem. 221, S. 129.

***) Ann. d. Chem. 210, S. 196.

1. Salze der Ameisensäure.*)

Elemente nach der ersten Anordnung.	Gesamtvolumen.
2 C H K O ₂ + Na ₂	88,6 + 47,3 = 135,9
2 C H Na O ₂ + Sr	70,8 + 34,4 = 105,2
C ₂ H ₂ Sr O ₄ + Ba	66,6 + 36,5 = 103,1
C ₂ H ₂ Ba O ₄ + Ca	71,1 + 25,4 = 96,5
C ₂ H ₂ Ca O ₄ + Pb	64,5 + 18,1 = 82,6
C ₂ H ₂ Pb O ₄ + Zn	65,9 + 9,1 = 75,0
C ₂ H ₂ Zn O ₄ + Mn	65,5 + 6,9 = 72,4

Elemente nach der zweiten Anordnung.	Gesamtvolumen.
2 C H Na O ₂ + K ₂	70,8 + 90,3 = 161,1
C ₂ H ₂ Sr O ₄ + Na ₂	66,6 + 47,3 = 113,9
C ₂ H ₂ Ba O ₄ + Sr	71,1 + 34,4 = 105,5
C ₂ H ₂ Ca O ₄ + Ba	64,5 + 36,5 = 101
C ₂ H ₂ Pb O ₄ + Ca	65,9 + 25,4 = 91,3
C ₂ H ₂ Zn O ₄ + Pb	65,5 + 18,1 = 83,6
C ₂ H ₂ Mn O ₄ + Zn	65,8 + 9,1 = 74,9

2. Salze der Essigsäure.)**

Elemente nach der ersten Anordnung.	Gesamtvolumen.
2 C ₂ H ₃ Na O ₂ + Ba	107,6 + 36,5 = 144,1
C ₄ H ₆ Ba O ₄ + Pb	103,3 + 18,1 = 121,4
C ₄ H ₆ Pb O ₄ + Mg	100 + 13,8 = 113,8
C ₄ H ₆ Mg O ₄ + Ag ₂	99,9 + 20,4 = 120,3
C ₄ H ₆ Ag ₂ O ₄ + Zn	106,8 + 9,1 = 115,9
C ₄ H ₆ Zn O ₄ + Ni	99,5 + 6,7 = 106,2
C ₄ H ₆ Ni O ₄ + Mn	98,4 + 6,9 = 105,3

Elemente nach der zweiten Anordnung.	Gesamtvolumen.
C ₄ H ₆ Ba O ₄ + Na ₂	103,3 + 47,3 = 150,6
C ₄ H ₆ Pb O ₄ + Ba	100 + 36,5 = 136,5
C ₄ H ₆ Mg O ₄ + Pb	99,9 + 18,1 = 118
C ₄ H ₆ Ag ₂ O ₄ + Mg	106,8 + 13,8 = 120,6
C ₄ H ₆ Zn O ₄ + Ag ₂	99,5 + 20,4 = 119,9
C ₄ H ₆ Ni O ₄ + Zn	98,4 + 9,1 = 107,5
C ₄ H ₆ Mn O ₄ + Ni	99,3 + 6,7 = 106

3. Salze der Chlorsäure.*)**

Elemente nach der ersten Anordnung.	Gesamtvolumen.
K Cl O ₃ + Na	53,2 + 23,7 = 76,9
Na Cl O ₃ + Ag	46,4 + 10,2 = 56,6

*) Spez. Gew. nach Schröder, Ch. Ges. Ber. 1881, 21.

**) Spez. Gew. nach Schröder, Ch. Ges. Ber. 1881, 1607.

***) Spez. Gew. nach Buignet, Bödeker u. Schröder (Const. of Nat. v. Clarke.)

Elemente nach der zweiten Anordnung.	Gesamtvolumen.
Na Cl O ₃ + K	46,4 + 45,4 = 91,8
Ag Cl O ₃ + Na	43,2 + 23,7 = 66,9

4. Salze der Bromsäure.*)

Elemente nach der ersten Anordnung.	Gesamtvolumen.
K Br O ₃ + Na	50,6 + 23,7 = 74,3
2 Na Br O ₃ + Ba	90,4 + 36,5 = 126,9
Ba Br ₂ O ₆ + Ag ₂	98,2 + 20,4 = 118,6

Elemente nach der zweiten Anordnung.	Gesamtvolumen.
Na Br O ₃ + K	45,2 + 45,4 = 90,6
Ba Br ₂ O ₆ + Na ₂	98,2 + 47,3 = 145,5
2 Ag Br O ₃ + Ba	90,8 + 36,5 = 127,3

5. Salze der Jodsäure.**)

Elemente nach der ersten Anordnung.	Gesamtvolumen.
K J O ₃ + Na	56,3 + 23,7 = 80
2 Na J O ₃ + Ba	92,2 + 36,5 = 128,7
Ba J ₂ O ₆ + Ag ₂	93,7 + 20,4 = 114,1

Elemente nach der zweiten Anordnung.	Gesamtvolumen.
Na J O ₃ + K	46,1 + 45,4 = 91,5
Ba J ₂ O ₆ + Na ₂	93,7 + 47,3 = 141,0
2 Ag J O ₃ + Ba	103 + 36,5 = 139,5

6. Salze der Phosphorsäure.***)

Elemente nach der ersten Anordnung.	Gesamtvolumen.
2 K H ₂ P O ₄ + Ba	118,2 + 36,5 = 154,7
Ba H ₄ P ₂ O ₈ + Ca	114,2 + 25,4 = 139,6
Ca H ₄ P ₂ O ₈ + Tl ₂	117 + 34,2 = 151,2

Elemente nach der zweiten Anordnung.	Gesamtvolumen.
Ba H ₄ P ₂ O ₈ + K ₂	114,2 + 90,8 = 205,0
Ca H ₄ P ₂ O ₈ + Ba	117 + 36,5 = 153,5
2 Tl H ₂ P O ₄ + Ca	128 + 25,4 = 153,4

Elemente nach der ersten Anordnung.	Gesamtvolumen.
Na ₃ P O ₄ + Ag ₃	65,1 + 30,6 = 95,7
2 Ag ₃ P O ₄ + Pb ₃	114,8 + 54,3 = 169,1
Pb ₃ P ₂ O ₈ + Tl ₆	112,6 + 102,6 = 215,2

*) Spez. Gew. nach Kremers und N. Storer.

**) Spez. Gew. nach Kremers und Clarke.

***) Spez. Gew. nach Schröder und Lamy.

Elemente nach der zweiten Anordnung.	Gesamtvolumen.
$\text{Ag}_3 \text{ P O}_4 + \text{Na}_3$	$57,4 + 71,1 = 128,5$
$\text{Pb}_3 \text{ P}_2 \text{ O}_8 + \text{Ag}_6$	$112,6 + 61,2 = 173,8$
$2 \text{ Tl}_3 \text{ P O}_4 + \text{Pb}_3$	$204,8 + 54,3 = 259,1$

Aus diesen Zahlen findet man nach dem Grundsatz, dass dem kleineren Volumen der Componenten eine grössere Verwandtschaft entspricht, für die Salze der Ameisensäure die Reihe K-Na-Sr, Ba-Ca-Pb-Zn, Mn. Andere Bestimmungen dieser Verwandtschaften ausser nach Wärmetönungen liegen nicht vor, für die Reaction: Säure und Basishydrat = Salz und Wasser, alle Körper fest angenommen, fand Berthelot folgende Zahlen:

2 C H K O_2	51,2 cal.
2 C H Na O_2	45 „
$\text{C}_2 \text{ H}_2 \text{ Ba O}_4$	37,2 „
$\text{C}_2 \text{ H}_2 \text{ Sr O}_4$	33,4 „
$\text{C}_2 \text{ H}_2 \text{ Ca O}_4$	26,6 „
$\text{C}_2 \text{ H}_2 \text{ Pb O}_4$	20,4 „
$\text{C}_2 \text{ H}_2 \text{ Zn O}_4$	12,2 „

Beide Reihen stimmen ohne Ausnahme überein und die Uebereinstimmung bleibt auch beinahe vollständig, wenn man den Unterschied in den Bildungswerthen der Hydrate berücksichtigt, nur Na und Ba wechseln dann ihre Plätze.

Die Metalle der essigsäuren Salze ordnen sich nach den Volumenverhältnissen in die Reihe: Na-Ba-Pb-Mg-Ag-Zn-Ni, Mn, während nach den wie bei der Ameisensäure bestimmten Bildungswärmen Na-Ba-Pb-Zn auf einander folgen, es findet hier dieselbe Uebereinstimmung statt, die dadurch noch beachtenswerther ist, dass für beide Reihen die spezifischen Gewichte von demselben Beobachter bestimmt sind.

Für die Chlorsäure ergibt sich die Abstufung K-Na-Ag, für Bromsäure wie für Jodsäure K-Na-Ba-Ag. Die Bildungswärme des chlorsauren Kalis aus den Elementen wurde entsprechend bedeutend grösser gefunden als die des chlorsauren Natrons, weitere specielle Angaben sind zur Beurtheilung der Verwandtschaft in diesen Gruppen nicht zu benutzen. Für die Richtigkeit der Reihenfolge spricht jedoch ausserdem, dass sie die gewöhnliche anderer bekannten Säuren ist. Abweichungen aber von der gewöhnlichen Folge sind nur in geringem Umfange bekannt, und es muss deshalb die höchst auffällige Gleichartigkeit von Contraction und chemischer Verwandtschaft innerhalb der verschiedenen Salzreihen schon für sich als ein wichtiger Hinweis auf den engen Zusammenhang beider Erscheinungen angesehen werden.

Auch für die Phosphorsäure fehlt es an näheren Bestimmungen der Affinität, folgen sich in ihren Salzen die Metalle in der gewöhnlichen Abstufung, so würde es den Volumverhältnissen entsprechen. Nach denselben erhält man nämlich K-Ba-Ca-Tl in der einen Art von Salzen und ähnlich in der anderen Art Na-Ag-Pb-Tl,

nach der Dichtigkeit der metaphosphorsauren Salze folgt ausserdem Na auf K. Soweit die Erfahrung reicht, erweisen sich demnach für alle 6 Salzreihen die nach der Contractionstheorie gemachten Folgerungen als berechtigt.

Die Theorie lässt für die Molekülverbindungen eine weitere Ausdehnung und Prüfung zu. Die Ergebnisse der letzteren waren nach den bekannten Bestimmungen bisher befriedigend, ich habe jedoch angefangen, noch speciell für diesen Zweck eine Anzahl von wasserhaltigen Salzen einer Untersuchung zu unterwerfen, deren Resultate später mitgetheilt werden sollen. Das Wasser wird dabei in einem abgeschlossenen Raume durch Absorptionsmittel aufgenommen, und es zeigte sich in den bis jetzt ausgeführten Versuchen eine hinreichend gleichmässige Spannung des Wasserdampfs infolge der Dissociation, so dass ich zugleich über die letztern bei festen Körpern besser übereinstimmende Resultate erwarten darf, als sie gegenwärtig vorliegen.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Abhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins zu Bremen](#)

Jahr/Year: 1884-1885

Band/Volume: [9](#)

Autor(en)/Author(s): Müller-Erzbach W.

Artikel/Article: [Die nach den Dichtigkeitsverhältnissen bestimmte chemische Verwandtschaft von Metallen in einigen Salzreihen. 81-85](#)