

Zusammenstellung von Verwandtschaftstafeln, die aus den Dichtigkeitsverhältnissen der chemisch wirksamen Stoffe abgeleitet sind.

Von W. Müller-Erbach.

Die nach dem Principe der kleinsten Raumerfüllung*) von mir berechneten und vereinzelt mitgetheilten Reihenfolgen für die chemischen Verwandtschaften habe ich zur Uebersicht über die so gefundenen Resultate nachstehend zusammengefasst. Daneben sind, um einen vollständigeren Ueberblick über den Stand der Verwandtschaftslehre zu geben, zugleich die wichtigsten der nach anderen Methoden abgeleiteten Reihen aufgeführt. Die aus der Dichtigkeit abgeleiteten Reihen sind so zu verstehen, dass jedes nachfolgende Metall oder Element in der bezeichneten Verbindung vor allem vorhergehenden unter Verminderung des Gesamtvolumens ersetzt werden kann, und dass die Abnahme des Volumens um so grösser ist, je weiter das eintretende Metall in der Reihe von dem ausscheidenden absteht. Ist das ganze Volumen der Summe $M_1 X + M_2$ kleiner als $M_2 X + M_1$, so ist die Verwandtschaft zwischen X und M_1 grösser als die von X und M_2 . Von den Abweichungen durch den Unterschied in der Zusammendrückbarkeit der verglichenen Gruppen abgesehen wird dabei angenommen, dass durch eine grössere Differenz der Volumina eine grössere Differenz der Verwandtschaften angezeigt wird. Die Raumverringerung kann um so beträchtlicher werden, je grösser die Volumina der Metalle sind und je mehr sie sich selbst unterscheiden. Bei solchen grösseren Volumendifferenzen der Metalle an sich sind die Angaben über ein grösseres Gesamtvolumen bei der einen oder anderen Gruppe der Umsetzungsstoffe zuverlässiger und von den Abweichun-

*) Verhdlg. phys. Ges. Berlin, 1883, 38.

gen der spezifischen Gewichte weniger beeinflusst. Doch ist das grössere Atomvolumen allein für den grösseren Rauminhalt einer ganzen Gruppe nicht entscheidend, es muss noch für die Componenten der Verbindung eine starke Contractionsfähigkeit hinzukommen. So sind die Atomvolumina von Silber, Quecksilber und Wismut grösser als die mancher Leichtmetalle, aber es fehlt die Contractionsfähigkeit und deshalb ist auch die Verwandtschaft geringer. Die sogenannten allotropischen Modifikationen der Elemente wie der Verbindungen werden für die Raumvergleichung und die Affinitätsbestimmung wegen des verschiedenen spezifischen Gewichts und der verschiedenen chemischen Wirksamkeit besonders hinderlich, daher sind für viele sich nahe stehende Verbindungen die Abstufungen mit einiger Sicherheit gar nicht anzugeben. Wie stark häufig die Angaben für das spezifische Gewicht von einander abweichen, habe ich zwar mehrfach hervorgehoben, aber es erscheint mir nicht überflüssig, wiederholt darauf hinzuweisen, dass selbst die erste Decimalstelle bei anerkannt sorgfältigen Beobachtern nicht immer übereinstimmt und als zuverlässig angesehen werden kann. So beträgt z. B. das spezifische Gewicht des ganz beständigen wasserfreien schwefelsauren Manganoxyduls nach Boedeker 3,1 — nach Pettersson 3,25 — nach Schröder 2,97 — nach Thorpe und Watts 3,28 und Playfair giebt sogar 3,39 dafür an. Für alle Folgerungen aus solchen Zahlen ist deshalb die grösste Vorsicht geboten, und nur diejenigen Resultate dürfen als bestimmt angesehen werden, welche ausserhalb des Bereiches jener Schwankungen liegen.

Das allgemeine Ergebniss der nachstehenden und mit dieser Rücksicht entworfenen Tafeln besteht nun darin, dass alle grösseren Unterschiede in der Verwandtschaft trotz der verschiedenen Bestimmungsarten derselben ganz oder wenigstens nahezu übereinstimmend aufgefunden sind. Nur die Wärmetönungen, welche häufig verwickelten und im Einzelnen nicht übersehbaren Vorgängen entnommen sind, bilden mehrere Ausnahmen und werden wohl auch meist nicht für einen überall sicheren Massstab der Affinität gehalten. Die übrigen Resultate über die grösseren Unterschiede in der Verwandtschaft gewinnen durch ihre Uebereinstimmung einen höheren Grad von Zuverlässigkeit und deshalb erweist sich der Grundsatz, dass durch den chemischen Prozess der Schwerpunkt der wirksamen Massen niedriger gelegt wird, thatsächlich als ein einheitliches Mittel, um für feste Körper*) allgemein die Richtung einer möglichen Umsetzung nach den Dichtigkeitsconstanten zu bestimmen. Trotz der grossen Zahl der in Betracht gezogenen Einzelfällen ist nicht ein einziger vorgekommen, bei dem ein nach einer anderen Methode als wahrscheinlich ermittelter grösserer Unterschied in der Verwandtschaft

*) Für flüssige Körper ist die Beweisführung verwickelter, doch sind die bisher aufgefundenen Resultate ohne Ausnahme denen für feste Körper analog.

von der Bestimmung nach der Dichtigkeit abgewichen wäre. Die grösseren Unterschiede lassen aber die Richtigkeit des Princip's am leichtesten erkennen und müssen darüber entscheiden, doch bieten die nach demselben aufgestellten Tafeln selbst für diejenigen Chemiker, welche der Erklärung von anderer Seite entgegen den Folgerungen für die chemische Affinität zuzustimmen sich noch nicht entschliessen konnten, das physikalische Interesse, dass sie die Richtung angeben, in welcher die auf ein ander folgenden und vielfach direct nachgewiesenen Umsetzungen den wirksamen Stoff auf einen immer engeren Raum zusammendrängen.

Mag man die Contraction als Folge einer directen grösseren Anziehung der Componenten oder als eine Beschränkung der molekularen Bewegung*) ansehen, sie selbst ist jedenfalls für den Umsetzungsvorgang unter allen physikalischen eine hervorragend beachtenswerthe und charakteristische Veränderung. Dass z. B. alle bis jetzt untersuchten 16 Salzreihen für die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden mit unwesentlichen Abweichungen übereinstimmend bei der Bildung des Kaliumsalzes die grösste und mit fortgesetzter Abnahme in den Zwischengliedern bei der Bildung des Magnesiumsalzes die geringste Contraction zeigen, lässt uns bei der grossen Zahl der Einzelfälle ohne jeden Zweifel darin eine Gesetzmässigkeit in der räumlichen Anordnung des Stoffes erkennen. Jene Contractions sind deshalb von Bedeutung, selbst wenn es ganz unberücksichtigt bleibt, dass nach allgemeiner Erfahrung in analoger Weise die chemische Verwandtschaft von Kalium zum Magnesium abnimmt. Da jedoch diese Analogie besteht und auch bei den schweren Metallen, wenn auch nicht mit gleicher Deutlichkeit sich nachweisen liess, und da ausser anderen Gründen**) in beiden nichtsalzartigen Phosphor- metallen von geringerem Gegensatz der Bestandtheile, welche eine vollständig abweichende Reihenfolge der Contractions zeigt, ebenso nach directen Bestimmungen die Verwandtschaft in einer den Contractions entsprechenden Reihenfolge abweichend gefunden wurde, so erscheint es mir ungezwungen und als ein einfacher Ausdruck der Thatfachen, dass die Contraction durch die Verwandtschaft bedingt wird.

Wo in meinen früheren Abhandlungen die Metalle nicht nach fortlaufenden Verdichtungen der Gesamtmasse geordnet waren, ist es jetzt geschehen, damit der angenommene Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung gleichmässige Anwendung findet. Die nach demselben abgeleiteten Reihen sind überall an die Spitze gestellt, und es ist jedesmal durch ein besonderes Zeichen — kenntlich

*) Lothar Meyer, Mod. Theor. d. Chem. 388.

**) Progr. d. Hauptschule in Bremen. 1879.

gemacht, wo die Reihenfolge einzelner Metalle unter sich nach den Dichtigkeitsangaben unentschieden ist. Wegen der für die Berechnung der Volumina vorhandenen Data kommen fast nur Verbindungen von Metallen mit Metalloiden in Betracht.

1. Verbindungen mit Sauerstoff.*)

K-Na-Sr Li Ba^{})-Ca-Mg-Zn Cd-Pb Cu Hg-Ag || Al-Sb Fe-As.**

Reihe von Gmelin: **K-Na-Li?-Ba Sr Ca-Mg Al-Zn-Fe-Cd-Pb-Sb-Cu-As-Hg-Ag.**

Nach den Bildungswärmen der Hydrate: **Mg-Sr-Ba-Ca-K-Na** und nach den Bildungswärmen der Oxyde: **Zn-Cd-Pb-Cu-Hg-Ag || Al-Fe-Sb-As.**

2. Verbindungen des Schwefels.***)

K-Na-Th-Ca?-Ni-Fe (Fe S) Sn Zn Mn Cu Pb Hg-Ag-Pt || Bi

(Bi₂ S₃)-Sb-As.

Reihe von Gmelin: **K** und andere Alkalimetalle **-Zn-Fe-Sn-Cu-Pb-Bi-Sb-Hg-Ag-Pt.**

Abstufungen nach Orłowsky:****) Die Alkalimetalle, **Cu** hat unter den schweren Metallen die grösste Verwandtschaft, viel schwächere zeigen **Hg, Ag, Fe** und **Pb**, ganz schwache **Mg, Al, Cr** und **Pt.**

Nach den Bildungswärmen: **Ca-K-Na-Mn-Zn-Fe-Hg-Ni-Pb-Cu-Ag.**

3. Verbindungen mit Phosphor.†)

Pd (Pd P₂)-Pt- || Fe (Fe₃ P)-Cu-Mn- || Ni (Ni₃ P₂)-Co-Zn- || Ag (Ag₂ P₃)-Au.

Reihe nach Schrötter:††) **Pd-Pt-Ni-Co-Fe-Cu-Mn-Zn-Ag-Au.**

4. Verbindungen mit Chlor.†††)

K-Rb?-Na-Ba Li Sr-Ca-Mg-Pb-Ag-Cd-Hg-Zn-Mn-Fe-Ni-Cu.

wenig Unterschied.

Reihe nach Gmelin: **K** und die Alkalimetalle-Erdmetalle **-Zn-Fe-Cd-Pb-Cu-Hg-Ag.**

Reihe der Salzsäure nach Persoz: **Pb (4 Pb O)-K-Na-Ba-Sr-Ca-Mg-Ni-Hg-Zn-Mn-Fe-Cu.**

Nach den Bildungswärmen: **K-Na-Ba-Li-Sr-Ca-Mg-Mn-Zn-Cd-Pb-Fe (Fe Cl₂)-Ni-Hg (Hg Cl₂)-Ag-Cu (Cu Cl₂) oder Fe Hg (Hg Cl)-Ni-Cu (Cu Cl)-Ag.**

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

) Besonders wegen der verschiedenen Angaben für das Volumen von **Ba unter sich unbestimmt.

***) Pogg. Ann. 130. S. 287.

****) Russ. phys. chem. Ges. 1881, S. 547.

†) Verh. phys. Ges. Berlin 1882, S. 19.

††) Ch. Jahresber. 1849, S. 246.

†††) Wie die drei folg. Reihen Wiedem. Ann. 13, S. 522.

5. Verbindungen mit Brom.K Rb-Na-Sr Ba Li†)-Ca-Pb-Ag-Cd-Hg Zn Cu.

Nach den Bildungswärmen: K-Na-Sr-Ba-Ca-Zn-Cd-Pb-Hg-Ag.

6. Verbindungen mit Jod.K-Rb-Na-Sr Ba-Li Pb Hg-Zn-Ag.

Nach den Bildungswärmen: K-Na-Zn-Cd-Pb-Hg-Ag.

7. Verbindungen mit Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd, Hg, Cu, Pb, Ag, Al, Sb, P, B und Si.

Cl-Br-J. Nach Gmelin und nach den Bildungswärmen ist die Reihenfolge überall dieselbe. Bei der Sauerstoffverbindung folgt dagegen nach Gmelin wie nach den Contractionen in umgekehrter Folge das Chlor auf Jod.

8. Verbindungen mit Fluor.*)Rb-K-Na-Sr-Li-Ba Ca-Mg Pb-Ag || Al-As (As F₃).**9. Verbindungen mit Kieselfluor Si F₆.**)**

Cs-Rb-K-Na-Ba.

10. Verbindungen mit N₂ O₆*)**K-Na-Sr-Ba Ca-Pb-Ag.

Nach den Bildungswärmen: K-Na-Sr-Ca-Pb-Ag.

Ausscheidung aus den bekanntesten Salzreihen nach Fischer und Reid in der Reihenfolge: Zn-Cd-Fe-Pb-Cu-Mn-Ni-Sb-As-Hg-Ag-Pd-Tl.

Nach Schnaubert, Gay-Lussac und Persoz: K-Na-Ba-Sr-Pb-Ca-Ag.

11. Verbindungen mit S O₄.K-Na-Sr Ba-Ca Pb Mg-Zn Cu Ag.

Nach den Bildungswärmen: K-Sr-Na-Ca-Mg-Zn-Pb-Cu-Ag.

Nach Schnaubert, Karsten und Gay-Lussac: Ba-Sr-K-Na-Ca-Mg-Pb-Zn-Cu.

12. Verbindungen mit C O₃.K-Na-Sr-Li Ba-Ca-Mg-Zn-Pb-Ag.

Nach den Bildungswärmen der Salze aus den Elementen:
Sr K-Na Ca-Mg-Zn-Ag.

†) Unter sich unbestimmt.

*) Chem. Ges. Ber. 1881, S. 2212.

**) Ch. Ges. Ber. 1882, S. 1301.

***) Wie die beiden folgenden Ch. Ges. Ber. 1881, S. 217.

13. Verbindungen mit Se O₄.*)

Rb-K-Na-Ba-Pb-Ag-Tl.

14. Verbindungen mit Cr O₄.

K-Na-Ba-Pb-Ag. In allen Salzen desselben Metalls wird die Affinität der Chromsäure von der der Selensäure übertroffen.

15. Salze der Phosphorsäure.)**

K-Na-Ba-Ca-Tl.

16. Verbindungen mit Cl O₃.

K-Na-Ag.

17. Verbindungen mit Br O₃ und J O₃.

Uebereinstimmend K-Na-Ba-Ag.

18. Salze der Ameisensäure.

K-Na - Sr Ba-Ca-Pb-Zn Mn.

19. Salze der Essigsäure.

Na-Ba-Pb-Mg Ag-Zn-Ni Mn.



*) Wie die folgenden Verhdlg. phys. Ges. Berlin, 1883, S. 38.

**) Wie die folgenden in der vorangehenden Abhdlg.

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: [Zusammenstellung von Verwandtschaftstafeln, die aus den Dichtigkeitsverhältnissen der chemisch wirksamen Stoffe abgeleitet sind. 86-91](#)