

427. W. Müller-Erzbach: Die nach dem Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung abgeleitete chemische Verwandtschaft des Fluors zu den Metallen.

(Eingegangen am 14. Oktober.)

Für die Verbindungen der Metalle mit Chlor, Brom, Jod¹), Schwefel und Sauerstoff habe ich nachgewiesen, dass bei grösserer Verwandtschaft der Bestandtheile eine stärkere Kontraktion bei der Bildung der Verbindung stattfindet; ich konnte ferner nachweisen, dass bei der Bildung und Umsetzung der bekannteren Sauerstoffsalze²) in gleicher Weise der grösseren Affinität die grössere Verdichtung der Bestandtheile entspricht, und ich konnte auch den Nachweis ausdehnen auf die Bildung und Umsetzung vieler Flüssigkeiten³), so dass im Ganzen einige hundert Beispiele angeführt sind, in welchen durch den chemischen Process die Gesammtmasse der einwirkenden Stoffe auf einen kleineren Raum zusammengedrängt wird. Die Beispiele sind ohne weitere Auswahl zusammengestellt, soweit für die Komponenten die Affinität und das specifische Gewicht ermittelt werden konnten. Die Affinität ist dabei als durch den Verlauf von Umsetzungen und innerhalb gewisser Grenzen durch Wärmetönungen bestimmt angesehen, und es sind nur bei den unter sich weniger abweichenden und nach ihrer relativen Grösse weniger gut bekannten Verwandtschaften vereinzelte Fälle gefunden, die als Ausnahmen, oder wohl richtiger als unentschieden erscheinen. Daher halte ich durch die zahlreichen Thatsachen, welche ganz verschiedenen Klassen von Verbindungen entnommen sind, die Annahme für hinreichend begründet, dass die chemischen Umsetzungen von festen und flüssigen Körpern zu Endprodukten desselben Aggregatzustandes sich allgemein nach einem Grundsatz, dem der kleinsten Raumerfüllung, vollziehen. Nach diesem Grundsatz sind nun nachstehend die Fluormetalle in eine Reihe geordnet, so dass sie nach Maassgabe der abnehmenden Kontraktion auf einander folgen. Weil das Volum des unverbundenen Fluors nicht bekannt ist, so habe ich mir, wie in früheren Fällen, dadurch geholfen, dass ich immer eine Gruppe von einem Fluormetall und einem zweiten unverbundenen Metall nach der Summe der Molekularvolume mit denselben Elementen in anderer Gruppierung verglichen habe. Das geringere Gesamtvolum beweist dann die grössere Verdichtung des in der zugehörigen Gruppe vorhandenen Fluormetalls.

¹⁾ U. A.: Wiedem., Ann. 13, 522.

²⁾ Diese Berichte XIV, 217.

³⁾ Abhandlung naturw. Ver. Bremen VI, 387,

Elemente nach der ersten Form verbunden	Gesamtvolum	Beobachter der Dichte des Fluormetalls	Elemente nach der zweiten Form verbunden	Gesamtvolum	Beobachter der Dichte des Fluormetalls
RbFl + K	33.7 + 45.2 = 78.9	Clarke	K Fl + Rb	24.7 + 56.1 = 80.8	Schröder
K Fl + Na	24.7 + 23.7 = 48.4		Na Fl + K	13.4 + 45.2 = 61.6	Clarke, Schröder
Na Fl + Li	16.4 + 11.8 = 28.2		Li Fl + Na	11.3 + 23.7 = 35.0	Clarke
	15.0 + 11.8 = 26.8	Favre und Vaisson		10.0 + 23.7 = 33.7	Schröder
2LiFl + Ba	22.6 + 34.7 = 56.6	Ba nach Clarke	BaFl ₂ + 2Li	36.5 + 23.6 = 60.1	Schröder
	22.6 + 46.7 = 68.6	Ba nach Hermann			
2LiFl + Sr	20.0 + 33.9 = 53.9	Sr nach Matthiessen	SrFl ₂ + 2Li	29.9 + 24.2 = 54.1	Schröder
	22.6 + 36.4 = 59.0	Sr nach Franz			
SrFl ₂ + Ca	29.9 + 25.3 = 55.2		CaFl ₂ + Sr	24.7 + 33.9 = 58.6	Schröder
CaFl ₂ + Mg	24.7 + 13.7 = 38.4		MgFl ₂ + Ca	25.1 + 25.3 = 50.4	Schröder
MgFl ₂ + Pb	25.1 + 18.1 = 43.2		PbFl ₂ + Mg	29.7 + 13.7 = 43.4	Schröder
PbFl ₂ + 2Ag	29.7 + 20.6 = 50.3		2AgFl + Pb	43.4 + 18.1 = 61.5	Gore
Al ₂ Fl ₆ + 2As	54.5 + 26.6 = 81.1	Bödecker	2AsFl ₂ + Al ₂	97.8 + 22 = 119.8	Unverdorben.

Für Lithium und Baryum lässt sich keine bestimmte Entscheidung treffen, so lange das Volumengewicht des Baryums nicht genauer bekannt ist, auch für Lithium und Strontium erhält man nach den verschiedenen specifischen Gewichten der Gruppenglieder ein verschiedenes Resultat, und bei der Gruppe Magnesium-Blei ist der Unterschied der Gesamtvolumen so gering, dass er innerhalb der Grenzen der Versuchsabweichungen für die specifischen Gewichte liegt.

Von diesen noch nicht entschiedenen Fällen abgesehen, findet sich überall auf der linken Seite das kleinste Gesamtvolumen, so dass nach dem Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung die Reihenfolge für die chemische Verwandtschaft des Fluors die folgende wird: Rb --- K --- Na --- (Li, Ba, Sr) --- Ca --- Mg --- Pb --- Ag und aus der zweiten Gruppe Al --- As. Dabei sind durch die Klammern diejenigen Metalle bezeichnet, für welche die gegenseitige Stellung unentschieden ist. Vergleicht man die gefundene Reihe mit den nach den chemischen Umsetzungen aufgestellten Affinitätskolumnen bei Gmelin¹⁾, so stellt sich eine ausnahmslose Uebereinstimmung heraus, und es ergibt sich deshalb aus den Volumverhältnissen der Fluormetalle eine neue Bestätigung des Grundsatzes von der kleinsten Raumerfüllung. Dass aus der grossen Zahl verschiedenartiger Anordnungen, welche die acht Glieder der ersten Gruppe zulassen, gerade diejenige nach der Kontraktion gefunden wird, welche genau die Verwandtschaftsfolge wiedergiebt, würde man doch nur sehr gezwungen als ein zufälliges Zusammentreffen bezeichnen dürfen, und stellt man die Glieder zu zwei zusammen, so ergeben sich schon 28 Kombinationen aus der ersten Klasse der Fluorverbindungen, in denen die grössere Verwandtschaft mit der grösseren Verdichtung zusammentrifft, ohne dass auch nur eine Abweichung vorkommt. Bei der grossen Differenz unter den Volumen der letzten Reihe ist es ganz unzulässig, dieselbe auf die Verschiedenheit des Aggregatzustandes von Fluoraluminium und Fluorarsen zurückzuführen, und daher bietet die Reihe trotz abweichender Konstitution der Verbindungen ein neues Beispiel für die Abhängigkeit der Kontraktion von der Affinität.

¹⁾ 5. Aufl. I, 185.