

Bezeichnung des Bohöles	Spez. Gewicht bei 15°	Menge der Nitro- produkte in		Paraffin- gehalt %
		Faktion —100° %	Faktion —150° %	
Wielopole . .	0,8539	10,15	22,17	0,3
Tarnawa dolna	0,8255	12,53	28,7	0,8
Zagorz. . . .	0,9072	10,10	17,87	0,5
Rogi	0,8223	10,7	28,80	0,6
Potok	0,8013	—	28,80	0,2
Wankowa . .	0,8450	25,26	37,1	3,0
Bitkow, schwer	0,8215	—	10,8	0,3
Bitkow, leicht	0,7646	—	24,4	0,0
Pasieczna . .	0,8050	—	28,25	0,0
Schodnica . .	0,8230	11,9	25,60	1,0
Urycz	0,872	4,9	—	0,0
Pagorzany . .	0,826	40,00	—	10,5
Boryslaw . .	0,846	12,98	34,8	7,5

so ist ein gewisser Parallelismus zwischen dem hohen Paraffingehalt und dem größeren Gehalt an gefundenen Nitroprodukten (aromatischen Kohlenwasserstoffen) nicht zu verkennen. Man braucht nur da die paraffinreichsten Erdöle Pagorzany, Boryslaw und Wankowa zu vergleichen, die den größten Gehalt an Nitroprodukten geliefert haben, andererseits das paraffinfreie Rohöl von Urycz, das in der Fraktion bis 100° den minimalsten Gehalt an Nitroprodukten ausgewiesen hat. Doch ist diese Erscheinung noch nicht maßgebend, schon aus dem Grunde, weil ja die Mengenverhältnisse der verschiedenen Fraktionen bei den einzelnen Rohölen sehr verschieden sind, und die Prozentverhältnisse der Angaben für die Nitroprodukte resp. aromatischen Kohlenwasserstoffe nur relativen Wert haben. Eine Umrechnung in absolute Angaben ist nachträglich nicht mehr möglich, weil wir auf ähnliche Folgerungen beim Beginn unserer Arbeit nicht gefaßt waren und daher die absoluten Mengenverhältnisse der einzelnen Benzinfaktionen nicht festgestellt haben; das erklärt auch die anderen Lücken in dem Untersuchungsmaterial, die wir in einer späteren Veröffentlichung auszufüllen bestrebt sein werden.

Über die Entwicklung der Lehre von der Valenz.

Von JOH. SCHEIBER, Leipzig.

(Eingeg. d. 7./8. 1907.)

Wie fast alle chemischen Theorien ist auch die Valenzlehre erst nach Übertragung der Atomhypothese auf chemische Verhältnisse möglich gewesen, und es ist kein bloßer Zufall, daß diejenige Entdeckung, welche der Atomenlehre überhaupt Eingang in die Reihe der chemischen Hypothesen verschaffte, nämlich das Gesetz der Multiplen, auch den Keim der Valenzlehre bereits in sich barg. Freilich waren Dalton, der geniale Schöpfer chemischer Atomistik, sowie seine Zeitgenossen noch weit entfernt von dieser Erkenntnis. Galt es doch auch, zunächst ganz andere Aufgaben zu lösen,

nach deren Erledigung erst die notwendigen Grundlagen für die Valenzlehre gegeben waren.

Die brennendste Streitfrage am Beginn des 19. Jahrhunderts war die nach der Art und Weise, wie sich die Atome miteinander vereinigen. Durch das Studium elektrischer Vorgänge war Davy¹⁾ hierüber zu der Ansicht gelangt, daß ein bei der gegenseitigen Berührung der Atome entstehender elektrischer Gegensatz die bestimmende Veranlassung sei; seine Meinung drang indes nicht recht durch, besonders deshalb nicht, weil Berzelius²⁾ schon kurze Zeit später, 1812, eine Hypothese aufstellte, welche bedeutend umfassender war. Berzelius ging dabei von der Annahme aus, daß jedem Atom eine ihm eigentümliche elektrische Polarität zukäme, die in mindestens zwei Polen von verschiedener Intensität und verschiedenem Vorzeichen konzentriert sei. Nur die überwiegende elektrische Kraft sollte nach außen hin in Erscheinung treten, so also, daß das betreffende Atom trotz der verschiedenen Ladungen doch nur unipolar erschiene. Durch gegenseitige, ev. nur teilweise Neutralisation der entgegengesetzten Ladungen mehrerer Atome entstünden dann die Verbindungen, denen infolge der ev. noch vorhandenen Restladungen unter Umständen auch eine gewisse, die Beteiligung am Aufbau komplizierterer Komplexe ermöglichte Polariät zuzuschreiben wäre. Da nach dieser Betrachtungsweise jeder zusammengesetzte Stoff aus zwei Teilen von elektrisch entgegengesetztem Charakter bestand, so erklärt sich daraus auch die Bezeichnung des Systems als eines dualistischen.

Allein der Altmäister chemischer Empirik und Theorie unterlag den Fortschritten der Wissenschaft, welcher er selbst durch seine Lehren die Bahn freigemacht hatte. Eine Reihe von mehr oder minder wichtigen Voraussetzungen, die noch bei Schaffung des Dualismus unbestrittene Geltung besessen hatten, mußte besserer Erkenntnis geopfert werden. So war z. B. die bevorzugte Stellung des Sauerstoffs, in dem Berzelius das absolut negative Element sah, infolge der unwiderlegbaren Erkenntnis der elementaren Natur des Chlors³⁾ arg bedroht; vor allem aber stellte die aufblühende organische Chemie Probleme, denen sich der Dualismus auf die Dauer nicht gewachsen zeigte.

Anfangs freilich waren die wenigen genauer erforschten organischen Stoffe einer dualistischen Betrachtungsweise ganz gut zugänglich gewesen. Man faßte sie einfach als Verbindungen auf, in denen Atomgruppen — zusammengesetzte Radikale — die Rolle der Grundstoffe spielten, eine Annahme, welche durch die Arbeiten von Gay-Lussac⁴⁾ über das Cyan eine reale Grundlage erhalten hatte. Das Radikal sollte dabei den elektropositiven Bestandteil des Moleküls ausmachen, der elektronegative Sauerstoff aber hierzu den Gegenpol bilden, was das Bestehen Sauerstoff enthaltender Radikale naturgemäß ausschloß. Aber Schema und Wahrheit sind von jeher zwei Gegensätze gewesen. Die 1832 erfolgte Auffindung des Radikals Benzoyl durch

¹⁾ Philos. Transact. 1807, 1; Ostwalds „Klassiker“ Nr. 45.

²⁾ Schellingers Journ. 6, 119 (1812).

³⁾ Davy, Philos. Transact. 1810, 231; 1811, 1.

⁴⁾ Ann. chim. 95, 136 (1815).

Liebig und Wöhler⁵⁾ erwies das Unhaltbare der eben skizzierten Ansicht, und selbst Berzelius⁶⁾ konnte sich angesichts der glänzenden Beweisführung jener beiden Forscher der Bedeutung der neuen Entdeckung nicht entziehen. Allerdings nur vorübergehend.

Die durch die Entdeckung des Benzoyls gebogene Anregung zu weiterer Forschung blieb nicht erfolglos. Bunsen⁷⁾ entdeckte 1839 im Kakodyl ein neues Radikal; außerdem fand infolge der eingehenden Beschäftigung mit den Radikalen noch eine schärfere Begriffsbestimmung dieser Atomgruppen statt, wobei sich indes leider Berzelius auf einen solch einseitigen Standpunkt stellte, daß er nicht nur seine Anhänger verlor, sondern auch noch scharfe Angriffe zu erdulden hatte.

Zu einer genaueren Definition des Radikalbegriffs gab vor allem die Entdeckung der Substitution durch Dumas⁸⁾ Veranlassung. Dieser lehrte Radikale kennen, in denen Ersatz von positivem Wasserstoff durch elektronegatives Chlor keine wesentliche Veränderung der Eigenschaften bewirkte, was dualistisch freilich nicht zu erklären war, sondern auf eine bis dahin nicht gehahnte innere Geschlossenheit der betreffenden Verbindungen hinaus. Wenn das Bekanntwerden der Substitutionsvorgänge vorerst dem Dualismus wenig Abbruch tat, so hat das seine Ursache mehr in äußeren Grüenden. Laurent⁹⁾ nämlich ließ sich dazu hinreißen, auf dem Boden der noch nicht genügend gefestigten Substitutionslehre ein so luftiges Lehrgebäude — seine Substitutions- oder Kerntheorie — zu errichten, daß die Kritik mit den schlecht gestützten Teilen auch die besser fundierten zum Einsturz brachte.

Der erste Versuch, den Dualismus durch einen Unitarismus zu ersetzen, war damit gescheitert. Aber die zugunsten des letzteren sprechenden Tatsachen mehrten sich¹⁰⁾ und führten schließlich zur Aufstellung der sogen. älteren Typentheorie durch Dumas (1839)¹¹⁾. Die Vertreter des Dualismus, voran Berzelius, vermochten diesmal nicht mehr, die experimentellen Grundlagen der neuen Lehre in ausreichender Weise zu erschüttern. Im Gegenteil, die widerspruchsvollen Versuche, den Übergang von Essigsäure in Trichloressigsäure dualistisch zu erklären¹²⁾, verfehlten ihren Zweck durchaus, indem sie nur die Zahl der Anhänger des Dualismus verringerten. Schließlich sah sich Berzelius¹³⁾ sogar noch gezwungen, wenigstens bedingt die Substitutionslehre anzuerkennen, wobei gleich auch nur für einen Komplex von seiner Behauptung nach untergeordneter Bedeutung.

Die Anschauung von dem einheitlichen Charakter organischer Verbindungen war damit in den

⁵⁾ Liebigs Ann. **3**, 249 (1832); Ostwalds „Klassiker“ Nr. 22.

⁶⁾ Vgl. das Schreiben Berzelius' an Wöhler und Liebig, Ostwalds „Klassiker“ Nr. 22 S. 29.

⁷⁾ Liebigs Ann. **31**, 175 (1839).

⁸⁾ Ann. Chim. [2] **56**, 113, 140 (1834).

⁹⁾ Ann. Chim. [2] **61**, 125 (1836).

¹⁰⁾ Ann. Chim. [2] **73**, 73 (1838).

¹¹⁾ Liebigs Ann. **33**, 179, 259 (1839).

¹²⁾ Jahresberichte 1838 ff.

¹³⁾ Lehrbuch der Chemie **1**, 709 (5. Auflage).

Vordergrund getreten. Indes trotz dieses Erfolges hafteten der Dumaschen Typenlehre noch mancherlei Mängel an. Sie unterschied zunächst zwischen „chemischen“ und „mechanischen“ Typen. Während nun aber die Zugehörigkeit einer Verbindung zu einem „chemischen“ Typ neben dem Vorhandensein gleichvieler und gleichartig verbundener Äquivalente für den substituierten Wasserstoff noch die Wahrung der charakteristischen Grundigenschaften voraussetzte, war die Einordnung einer Verbindung in einen „mechanischen“ Typ lediglich eine Funktion der Äquivalentverhältnisse ohne jegliche Rücksichtnahme auf die Eigenschaften. Natürlich wurde hierdurch einer willkürlichen und z. T. widernatürlichen Formulierungsweise in unerwünschtem Maße Vorschub geleistet¹⁴⁾.

Bemerkt sei übrigens an dieser Stelle, daß man bald nach der Entdeckung der Substitution auch auf einige hierbei stattfindende Regelmäßigkeiten aufmerksam geworden war. So hatte man bald erkannt, daß jedes Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor bzw. ein halbes Atom Sauerstoff ersetzt werden kann. Ähnliche Beobachtungen schlossen sich an, und schließlich verdichteten sie sich langsam zu dem, was nicht lange darauf als Substitutionswert, Sättigungskapazität, den Anfang zu vollbewußten Valenzvorstellungen darstellen sollte.

Die Vorteile, welche der Annahme von Radikalen in den organischen Verbindungen entschieden zuzubilligen waren, ebenso aber auch die unverkennbaren Vorteile der Dumaschen Typen gaben bald erfolgreiche Veranlassung zu einer Verschmelzung dieser beiden Ansichten. Von großem Einfluß auf die Gestaltung der dank der Vorarbeiten mehrerer Forscher wie Laurent, Gerhardt¹⁵⁾ u. a. schließlich resultierenden Theorie waren Arbeiten von Wurtz¹⁶⁾ und Hoffmann¹⁷⁾ über die organischen Ammoniakderivate, sowie Forschungen von Williams¹⁸⁾ über die gemischten Äther, indem erstere das Bestehen eines Typs Ammoniak — NH_3 —, letztere die eines Typs Wasser — H_2O — erkennen ließen. Die damit angeregten Ideen wurden in geschickter Weise von Gerhardt¹⁹⁾ aufgegriffen und durch Aufstellung zweier weiterer Typen: Wasserstoff — H_2 — und Chlorwasserstoff — HCl — so weit ausgebaut, daß er in höchst geistreicher Weise zeigen konnte, wie sämtliche organischen Verbindungen auf die so fixierten vier Grundtypen lediglich durch Substitution von deren Wasser-

¹⁴⁾ Vgl. hierzu die satyrische Abfertigung von Wöhler und Liebig, Ann. Chim. **33**, 301 (1839).

¹⁵⁾ Bezüglich der verdienstvollen theoretischen Bestrebungen Laurents sowie Gerhardts kann hier nur auf die Literatur verwiesen werden. Vgl. z. B. Ann. Chim. [2] **72**, 184 (1893), Théorie des résidus; Compt. r. d. Acad. d. sciences **17**, 312 (1839), Basizitätsgesetz; Précis de chimie organique 1842; J. prakt. Chem. **27**, 439 (1842); **30**, 1 (1843); Ann. Chim. [3] **18**, 266 (1846), Äquivalent, Molekül, Atom.

¹⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **28**, 223 (1849); Ann. Chim. [3] **30**, 498 (1851)

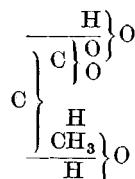
¹⁷⁾ Liebigs Ann. **74**, 174 (1850).

¹⁸⁾ Liebigs Ann. **77**, 37 (1851); **81**, 73 (1851); J. chem. soc. **4**, 350 (1851).

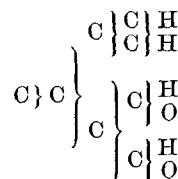
¹⁹⁾ Ann. Chim. [3] **37**, 331 (1856); Traité de Chimie **4** (1856); Liebigs Ann. **82**, 128 (1852).

stoffatomen durch Radikale zurückführbar seien. Seine Bemühungen blieben auch nicht die einzigen, indem vor allem Williamson und Kekulé um die weitere Entwicklung seiner Ansichten bestrebt waren. Williamson²⁰⁾ versuchte dies durch die Aufstellung des Begriffs der kondensierten Typen, und Kekulé²¹⁾ schlug nicht nur als Erster den Gebrauch gemischter Typen vor, sondern vermehrte die Zahl der Typen noch durch das Methan—CH₄²²⁾.

Damit war nun zwar gezeigt, in welcher Weise man dem Verhalten eines Stoffes auch in formaler Beziehung gerecht werden konnte. Aber mit der Möglichkeit, eine Verbindung je nach den gerade besonders hervorzuhebenden Eigenschaften sowohl auf den einen oder den anderen Typ beziehen zu können, war auch eine gewisse Unsicherheit gegeben²³⁾, welche infolge Häufung der Typen bei komplizierteren Stoffen außerdem noch durch eine große Unübersichtlichkeit gesteigert werden konnte. Zum Beweise dessen seien zwei Formeln angeführt, welche von Buff²⁴⁾ stammen und der scharfen Kritik Kolbes²⁵⁾ an der ganzen Typentheorie Gericke und dts zum Ausgangspunkt giedient haben:



Bernsteinsäure.



Radikal der Pthalsäure.

Bevor indes die Gericke und dtsche Typentheorie den Gipfel ihrer Entwicklung erreicht hatte, war bereits in aller Stille eine Erkenntnis gewonnen, welche ganz neue Perspektiven eröffnete.

Frankland²⁶⁾ nämlich war 1852 gelegentlich seiner Studien über die metallorganischen Verbindungen zu Betrachtungen angeregt, welche die in der Zusammensetzung organischer und unorganischer Stoffe hervortretenden Regelmäßigkeiten auf Grundeigenschaften der darin enthaltenen Atome zurückzuführen versuchten. Dabei kam er dazu, die Ursache der beobachteten Gesetzmäßigkeiten in einer den elementaren Atomen eigentümlichen Sättigungskapazität zu sehen, welche innerhalb gewisser Grenzen wechseln könne und bei den Elementen der Stickstoffgruppe z. B. den Zahlenwerten drei bzw. fünf entspreche. Damit war das Fundament der Valenzlehre gelegt. Kolbe²⁷⁾ griff die Franklandschen Ideen sofort mit Begeisterung auf; besonders aber verwandte sich Kekulé

für die neue Lehre und verschaffte ihr 1858 durch nachdrücklichste Betonung der bis dahin nicht mit der wünschenswerten Klarheit und Deutlichkeit ausgesprochenen Vierwertigkeit des Kohlenstoffs eine feste Grundlage.

Die schon oft gesuchten Ursachen der in den Gericke und dtschen Typen sich offenbarenden Gesetzmäßigkeiten waren durch den Begriff der Sättigungskapazität gleichfalls mit einem Male plausibel gemacht. Und so hatte denn die Chemie eine Theorie erhalten, welche die Vorteile früherer Errungenschaften mit den Vorteilen neuerer und weiterreichender Gesichtspunkte verband.

Der Erfolg ließ auch nun nicht mehr lange auf sich warten. Namentlich war der Bann gebrochen, als Kekulé²⁸⁾ die Hauptaufgaben der nächsten Zeit dahingehend präzisierte, daß nicht mehr der Nachweis von Radikalen anzustreben, sondern daß den Konstitutionsverhältnissen weitgehendste Rechnung zu tragen sei, wobei die als Basizität, Sättigungskapazität, Wertigkeit oder Valenz bezeichnete Eigenschaft der Atome den Ausgangspunkt bilden müsse. Und nicht den geringsten Anteil an der weiteren Entwicklung der Chemie auf der neuen Grundlage hatten Erörterungen Kekulés²⁹⁾ und, unabhängig von diesem, Coopers³⁰⁾ über die Art und Weise, in der sich zwei oder mehr Kohlenstoffatome miteinander vereinigen können. Diese Spekulationen führten erst zur Annahme dichterer Aneinanderlagerung dieser Kohlenstoffatome in gewissen Verbindungen und fanden ihren Abschluß in der Aufstellung der berühmten Kekuléschen Benzolformel³²⁾, nachdem zuvor noch Cooper³¹⁾ durch Einführung der Valenzstriche einen bildlichen Ausdruck für die jeweilig stattfindenden Bindungsverhältnisse geschaffen hatte. Die Bedeutung der hiermit geschehenen Geistestat kann wohl durch nichts besser ausgedrückt werden, als durch die Worte des unvergleichlichen Meisters empirischer Forschung, August Wilhelm von Hofmanns: „Alle meine Entdeckungen gäbe ich hin gegen den einen Gedanken Kekulés³³⁾.

Mit der Erkenntnis der Sättigungskapazität oder Valenz war nun aber eine Reihe von Problemen verbunden, deren Erörterung zu zahlreichen Kontroversen führte. So bot vor allem zunächst die Entscheidung der Frage, ob die Valenz stets konstant oder unter Umständen wechselnd sei, Anlaß zu mancher Auseinandersetzung. Wie schon angedeutet, hatte sich Frankland³⁴⁾, der Entdecker

²⁰⁾ J. chem. soc. 4, 350 (1851); vgl. auch Wurtz, Ann. Chim. [3] 44, 305 (1858).

²¹⁾ Liebigs Ann. 104, 129 (1857).

²²⁾ Liebigs Ann. 101, 200 (1857).

²³⁾ Liebig, Liebigs Ann. 57, 93 (1845); 121, 163 (1863).

²⁴⁾ Liebigs Ann. 100, 226, 228 (1856).

²⁵⁾ Liebigs Ann. 113, 293 (1860); Ostwalds „Klassiker“ Nr. 92.

²⁶⁾ Liebigs Ann. 85, 329 (1853). Schon 1852 der Chemical Society (London) vorgelegt.

²⁷⁾ Vgl. Liebigs Ann. 113, 293 (1860).

²⁸⁾ Liebigs Ann. 104, 133 (1857), Anm.; 106, 129 (1858). Vgl. übrigens hierzu bezüglich der Priorität dieser Erkenntnis: Kolbe, Zur Entwicklungsgeschichte der theor. Chemie, Leipzig 1881; Cooper, Compt. r. d. Acad. d. sciences 46, 1157 (1855); Claus, J. prakt. Chem. [2] 3, 267 (1871); Böhmstrand, Chemie der Jetzzeit, 1869, S. 110; Frankland, Exper. Researches, 1877, S. 145 u. a.

²⁹⁾ Liebigs Ann. 106, 136 (1858).

³⁰⁾ Liebigs Ann. 106, 154 (1858).

³¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 46, 1157 (1855); Ann. Chim. [3] 53, 469 (1858).

³²⁾ Bll. Soc. chim. Paris 1865, 104; Liebigs Ann. 137, 129 (1866).

³³⁾ Hofmann-Biographie d. Deutschen Chem. Gesellschaft S. 166.

³⁴⁾ Liebigs Ann. 85, 329 (1853).

der Sättigungskapazität, für deren Wechsel innerhalb gewisser Grenzen ausgesprochen, und Kolbe³⁵⁾ hatte sich ihm auch hierin angeschlossen. Kekulé³⁶⁾ hingegen definierte die Valenz als eine den Atomen zukommende Fundamentaleigenschaft, die ebenso konstant und unveränderlich sei als das Atomgewicht selbst. Da er sich aber der Tatsache wechselnder Valenzbetätigung, die sich z. B. in dem Vermögen des Phosphors aussprach, drei oder fünf Atome Chlor zu binden, nicht verschließen konnte, so schuf er der konstanten Valenz zu Liebe den Unterschied zwischen atomistischen und molekularen Verbindungen. Nur in der ersten hätten die Atome die ihnen zukommenden Sättigungskapazitäten; die letzteren wären erst durch Aneinanderlagerung atomistischer Verbindungen entstanden, was auf die Wirkung anderer als der Affinitätskräfte zurückzuführen sei. Die daraus abgeleitete geringe Beständigkeit der Molekularverbindungen erwies sich indes, wie überhaupt alle Kriterien zur Unterscheidung zwischen atomistischen und molekularen Verbindungen, nicht als für alle Fälle gültig, indem es z. B. Wurtz gelang, unter bestimmten Bedingungen Phosphorpentachlorid teilweise unzersetzt zu vergasen³⁷⁾. Das bald darauf entdeckte, auch im Gaszustand beständige Phosphorpentafluorid³⁸⁾ setzte schließlich die Fünfwertigkeit des Phosphors außer Zweifel, womit die Ansicht von einer unter Umständen wechselnden Valenz ungemein an Boden gewann. Erlenmeyer³⁹⁾ gab dieser Auffassung dadurch Ausdruck, daß er jedem Atom eine höchste Wertigkeit zuschrieb, gleichzeitig aber betonte, daß sie nicht immer zur vollen Wirksamkeit zu gelangen brauche. Er unterschied deshalb zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen und forderte, daß für die Bestimmung der Wertigkeit nur eine gesättigte Verbindung in Frage käme. Auch Lothar Meyer, der die Lehre von der konstanten Valenz im Sinne Kekulés verteidigte⁴⁰⁾, schließt sich Erlenmeyers Meinung der Hauptsache nach an, indem er den Satz aufstellt⁴¹⁾, daß das Sättigungsvermögen eines Atoms nicht bestimmt werde durch die Anzahl von anderen Atomen, die es in irgend einer beliebigen Verbindung fesselt, sondern nur durch die größte Anzahl, die es überhaupt zu binden vermöge. In richtiger Erkenntnis der Verhältnisse hatte endlich Losse⁴²⁾ 1880 darauf hingewiesen, daß der Streit um den Wechsel oder die Konstanz der Valenz lediglich ein Wortstreit sei, hervorgerufen durch die unklare Definition der Begriffe, um deren Konstanz oder Nichtkonstanz es sich handle. Und tatsächlich ist eine Vereinigung der entgegenstehenden Meinungen auf der Erlenmeyerschen Grundlage leicht möglich, wenn man unter Valenz nur den jeweilig erreichten Substitutionswert im

³⁵⁾ J. prakt. Chem. **17**, 146 (1839).

³⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **58**, 510 (1861);

Z. f. Chemie **7**, 689.

³⁷⁾ Berl. Berichte **3**, 572 (1870).

³⁸⁾ Thorpe, Chem. News **32**, 232; Moisan, Bll. Soc. chim. Paris [3] **5**, 880.

³⁹⁾ Lehrbuch der organischen Chemie.

⁴⁰⁾ Die modernen Theorien der Chemie, 5. Aufl. S. 336.

⁴¹⁾ Die modernen Theorien der Chemie, 5. Aufl. S. 341.

Gegensatz zur Maximalvalenz oder Sättigungskapazität überhaupt versteht. Diese Anschauung hat sich denn auch wohl allgemein eingebürgert, wie aus der durchaus geläufigen Annahme variabler Valenzbetätigung für fast jedes Element, sogar Sauerstoff und Kohlenstoff nicht ausgeschlossen, deutlich hervorgeht.

Eine andere Frage, welche noch jetzt erörtert wird, ist die, ob die Valenzen an bestimmten Stellen des Atoms fixierte Einzelkräfte sind oder nicht. Die hiermit angedeutete Ansicht röhrt von Erlenmeyer⁴³⁾ her und erfuhrt durch die von van Hoff⁴⁴⁾ und fast gleichzeitig von Le Bel⁴⁵⁾ vertretene Hypothese einer räumlich bestimmten Wirkungsrichtung der Valenzen eine wesentliche Erweiterung, die in ihren Konsequenzen zu der schon mehrere Jahrzehnte früher von Wollaston vorgeschlagenen tetraedrischen Auffassung des Kohlenstoffatoms führte.

Die eminente Fruchtbarkeit dieser Vorstellungen für die organische Chemie steht außer Frage. Ist doch erst durch sie ein systematisches Studium der mannigfachen, auf verschiedene räumliche Anordnung der Atome im Molekül zurückführbaren Isomereerscheinungen angebahnt worden, welches den Gegenstand eines besonderen, nach einem Vorschlage Victor Meyers als Stereochemie bezeichneten Wissenszweiges ausmacht. Bietet nun aber auch die angedeutete Auffassung der Valenz die Mittel zu einer außerordentlich anschaulichen Darstellung stereochemischer Verhältnisse, so darf man sich doch gewissen Tatsachen gegenüber nicht ablehnend verhalten, welche das Unwahrcheinliche dieser Ansicht darthun. Man kann dies auch um so leichter, da die Stereochemie als solche von dem Verlassen der alten Anschauungen gar nicht abhängt. Bedarf sie doch weder einer bestimmten Vorstellung über die Art und Ursache des intramolekularen Zusammenhangs der Atome, noch einer bestimmten Ansicht über die Natur der Valenz, sondern einzig und allein der Annahme dreidimensionaler Beschaffenheit der Moleküle und „einer innerhalb gewisser Grenzen stabilen Gleichgewichtslage“ der Atome⁴⁶⁾. In den modernen Lehrbüchern der Stereochemie wird deshalb die van Hoff-Lebelsche These auch nur mehr aus didaktischen und historischen Gründen angewandt⁴⁷⁾. Daß auch eine andere Darstellungsweise möglich wäre, haben indes Werner⁴⁸⁾ und Pfeiffer⁴⁹⁾ zeigen können.

Die Schwierigkeiten, welche sich der Auffassung der Valenz als gerichteter Einzelkraft entgegenstellen, beruhen vornehmlich darin, daß Hypothesen über den inneren Bau der Atome notwendig wer-

⁴²⁾ Liebigs Ann. **204**, 286 (1880).

⁴³⁾ Lehrbuch der organischen Chemie, S. 40.

⁴⁴⁾ La chimie dans l'espace 1875; schon im September 1874 bekannt gegeben.

⁴⁵⁾ Bll. Soc. chim. Paris [2] **22**, 337 (1874) im November.

⁴⁶⁾ Arthur Hantzsch, Lehrbuch der Stereochemie.

⁴⁷⁾ Vgl. A. Hantzsch, Lehrbuch der Stereochemie, Leipzig. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena.

⁴⁸⁾ Lehrbuch der Stereochemie, S. 224.

⁴⁹⁾ Z. physikal. Chem. **48**, 40 (1904).

den⁵⁰), daß man bei mehrwertigen Atomen bestimmte Stellen von gleichartigem Charakter annehmen muß⁵¹), daß man überhaupt zu Problemen kommt, deren Lösung vorläufig nicht zu erhoffen ist⁵²). Außerdem bietet bei der Annahme gerichteter Einzelkräfte die Erklärung des Valenzwechsels große Schwierigkeiten, die sich für gewisse Verbindungen auch nicht durch die Hypothese überwinden lassen, daß die scheinbar nicht abgesättigten Valenzkräfte sich untereinander binden, da hierzu immer eine gerade Anzahl erforderlich ist. Beachtet man ferner die Gezwungenheit, welche der Deutung mancher Erscheinungen auf der v a n 't H o f f - L e B e l - schen Grundlage anhaftet, wie z. B. der Racemisierung optisch-aktiver Verbindungen⁵³) und der Umlagerung geometrisch isomerer Substanzen⁵⁴), so kann man sich der Berechtigung des schon 1880 von L o s s e n⁵¹) und von C l a u s⁵⁵) vertretenen ablehnenden Standpunktes gegenüber der Hypothese von den Valenzen als gerichteter Einzelkräfte nicht völlig entziehen. Erwähnt sei übrigens, daß neuerdings A r r h e n i u s⁵⁶) in den Vorgängen der Racemisierung und der gegenseitigen Umwandlung geometrischer Isomeren keinen Grund gegen die Anschauung im Atom lokalisierter Valenzen zu erblicken meint. Er stützt sich hierbei auf eine von W i l l i a m s o n⁵⁷) geäußerte Hypothese, derzufolge Atome oder Atomkomplexe sich zeitweise von dem Molekül abtrennen können, ohne deshalb mit anderen Molekülen notwendig reagieren zu müssen.

Während in der anorganischen Chemie die Annahme eines Valenzwechsels der Atome unumgänglich war, konnte man auf organischem Gebiet eine solche Vorstellung ablehnen, da die Einfachheit der Verbindungen in bezug auf die Anzahl der Atomgattungen meist ohne jede Schwierigkeit eine Formulierung auf Grund der aus den Typen abgeleiteten Valenzstufe gestattete. Die einzige Ausnahme war lange Zeit hindurch das Kohlenoxyd; da es aber so isoliert dastand, wurde es eben einfach als Ausnahme behandlt. Für die organische Chemie galt das Dogma der konstanten Valenz im weitgehendsten Maße. Die damit festgelegte Vierwertigkeit des Kohlenstoffs zwang nun aber dazu, in gewissen Verbindungen eine dichtere Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome anzunehmen, was zur Aufstellung der Begriffe „doppelte“ bzw. „dreifache“ Bindung führte. Entgegen der naheliegenden Anschauung, daß derartige Bindungen eine viel innigere Vereinigung der beiden betreffenden Kohlenstoffatome bewirkten, erwies sich aber das gerade Gegenteil als zutreffend. Die mehrfache Bindung glich durchaus einer Lücke, indem sie leicht unter Anlagerung von Halogen oder Halogenwasserstoff in eine gewöhnliche, einfache überzugehen geneigt war. Eine Hypothese, welche dies von vornherein sehr

⁵⁰) W u n d e r l i c h , Konfiguration der organ. Moleküle, S. 8.

⁵¹) L o s s e n , Liebigs Ann. **204**, 324 (1880).

⁵²) W e r n e r , Neuere Anschauungen, die „Wissenschaft“ Nr. 8, S. 27.

⁵³) L e w k o w i t s c h , Berl. Berichte **16**, 2722 (1883); W e r n e r , l. c. S. 28.

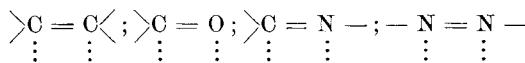
⁵⁴) W e r n e r , l. c. S. 29.

⁵⁵) Berl. Berichte **14**, 432 (1881).

⁵⁶) Theorien der Chemie, Leipzig, S. 67.

⁵⁷) Theorien der Chemie, Leipzig, S. 67.

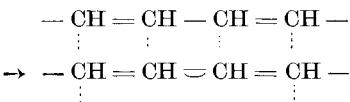
merkwürdige Verhalten in anschaulicher Weise illustrieren und erklären sollte, gab v. B a e y e r auf Grund der v a n 't H o f f - s chen Vorstellungen über die Natur des Kohlenstoffatoms in seiner sogen. Spannungstheorie⁵⁸). Diese führte die Unbeständigkeit der mehrfachen Bindungen auf Spannungen im Molekül zurück, welche durch die Ablenkung der Kohlenstoffvalenzen aus ihrer normalen Lage bedingt sein sollten. In der Folgezeit hat sich diese Anschauung als sehr fruchtbar erwiesen und hat namentlich sehr viel Anregung zum Studium der cyclischen Verbindungen gegeben. Die B a e y e r - sche Theorie, welche durch theoretische Spekulationen N a u m a n n s⁵⁹) und später S k r a u p s⁶⁰) nur un wesentlich erweitert wurde, genügte den Bedürfnissen der Chemiker lange Zeit, bis bei der Reduktion von Körpern mit mehreren Doppelbindungen Erscheinungen beobachtet wurden, die eine Neuauffassung der ungesättigten Bindungen notwendig machten. In außerordentlich geistreicher Weise vermochte hier T h i e l e⁶¹) eine Lösung des Problems zu zeigen, die als Theorie der Partialvalenzen bekannt ist. In ihren wesentlichen Punkten sagt sie folgendes aus: Bei Ausbildung einer Doppelbindung wird die zur Verfügung stehende Affinitätskraft noch nicht völlig verbraucht, so daß an jedem der beiden Atome noch ein Affinitätsrest, eine Partialvalenz, verbleibt. In diesen Partialvalenzen ist die Ursache der Additionsfähigkeit ungesättigter Bindungen zu suchen, was durch Formeln wie:



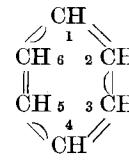
bildlich zum Ausdruck gebracht werden kann. Treffen ferner in einer Verbindung zwei Doppelbindungen in nachstehend angedeuteter Weise zusammen:



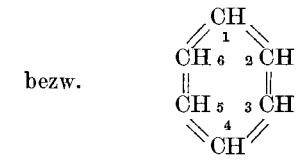
so findet bei den mittleren Kohlenstoffatomen ein Ausgleich der Partialvalenzen statt, wie hierdurch ausgedrückt werden soll:



Es haben also nur die endständigen Kohlenstoffatome ihre Additionsfähigkeit vollkommen behalten, und werden deshalb bei Additionsreaktionen bevorzugt. Ein solches System ist nach T h i e l e ein konjugiertes. Die Brauchbarkeit der eben skizzierten Anschauungen kann man sehr gut am Benzol zeigen. Als System dreier konjugierter Doppelbindungen ist es so zu formulieren:



bezw.



Es verschwindet also der beim K e k u lé -

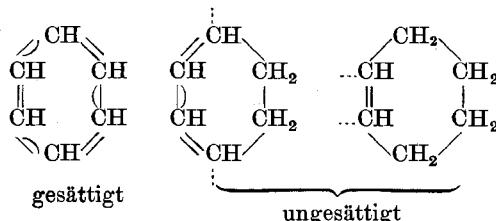
⁵⁸) Berl. Berichte **18**, 2277 (1885).

⁵⁹) Berl. Berichte **23**, 477 (1890).

⁶⁰) Wiener Monatshefte **12**, 146 (1891).

⁶¹) Liebigs Ann. **306**, 87 (1899); **308**, 213 (1899).

schen Schema vorhandene Unterschied der 1,2- und 1,6-Stellung, deren Gleichwertigkeit bekanntlich K e k u l é durch Aufstellung seiner Oszillationshypothese⁶²⁾ plausibel zu machen versucht hat. Ferner erklärt die T h i e l e sche Formel den gesättigten Zustand des Benzolringes und die Tatsache des aliphatischen Verhaltens partiell hydrierter Ringe, wie ein Blick auf die entsprechenden Symbole lehrt:



und vieles andere mehr.

Leider kann hier auf die T h i e l e schen Anschauungen nicht weiter eingegangen werden. Ihre Beurteilung ist eine verschiedene gewesen. So sprach v. B a e y e r von ihnen, wenigstens soweit sie sich auf die Erklärung der Eigenschaften des Benzols beziehen, gelegentlich der Einweihung des Hofmannhauses, als dem Abschluß des mehr als dreißig Jahre währenden wissenschaftlichen Krieges um die Konstitution des Benzols⁶³⁾. K n o e v e n a g e l ferner hat sich durch sie zu Spekulationen anregen lassen, welche die Entwicklung der Stereochemie zu einer Motostereochemie bezoeken⁶⁴⁾.

Andrerseits aber wiesen E r l e n m e y e r⁶⁵⁾ und M i c h a e l⁶⁶⁾ auf manche Schwächen der Theorie hin und vermochten ihren Einwänden auch die nötige Unterstützung zu verleihen.

In neuerer Zeit endlich sind die Partialvalenzen durch K a u f f m a n n⁶⁷⁾ auch in weitgehendem Maße zur Schaffung eines theoretischen Bodens für die Erklärung der Fluorescenzerscheinungen herangezogen worden. Und wenn die Anzeichen nicht täuschen, so ist damit der Anfang zu einer Ausgestaltung der Valenzlehre gemacht, der sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht reiche Ausbeute verheißt.

Ist so einerseits die Möglichkeit gegeben, den der konstanten Valenz des Kohlenstoffatoms zu Liebe eingeführten Begriff der mehrfachen Bindungen auch weiterhin gelten zu lassen, so sind doch andererseits auch zahlreiche Tatsachen bekannt geworden, welche die Existenz der mehrfachen Bindungen überhaupt in Frage stellen.

So steht die Bildungsweise mancher ungesättigter Verbindungen in einem entschiedenen Gegensatz zu ihrer leichten Veränderlichkeit durch chemische Einflüsse, wofür namentlich die pyrogene Entstehung von Actylen anzuführen ist⁶⁸⁾. Die Spannungstheorie versagt hier, worauf schon V i c t o r M e y e r hingewiesen hat. Ferner hat B a u e r zu zeigen vermocht, daß eine ganze Reihe

von Körpern, in denen im Sinne der alten Anschauungen die Äthylenbindung angenommen werden muß, sich gegenüber Addenden wie Brom als voll gesättigt verhalten⁶⁹⁾. Sodann hat W e r n e r gefunden, daß mehrwertige Atome wie Sauerstoff oder Stickstoff in koordinierten Verbindungen nur eine Koordinationsstelle besetzen⁷⁰⁾. W e r n e r⁷¹⁾, wie auch andere⁷²⁾, haben fernerhin gezeigt, daß unzweifelhaft einfache Bindungen einen wechselnden Affinitätswert aufweisen und sich unter Umständen als nicht voll gesättigt zeigen. Zieht man endlich noch die Tatsache in Betracht, daß sich die Annahme mehrfacher Bindungen nach den Untersuchungen von H o r s t m a n n⁷³⁾ und B r ü h l⁷⁴⁾ im direkten Gegensatz zum physikalischen Verhalten der betreffenden Stoffe befindet⁷⁵⁾, so dürften damit zahlreiche Gründe gegen die Existenz mehrfacher Bindungen gegeben sein, die nicht ohne weiteres unberücksichtigt bleiben können.

Eine endgültige Lösung der damit angeschnittenen Fragen dürfte zurzeit wohl noch nicht möglich sein. So viel aber scheint festzustehen, daß man der Teilbarkeit der Valenzen und den gegenseitigen Stärkeverhältnissen der durch die Valenzstriche ausgedrückten Valenzkräfte eine erhöhte Aufmerksamkeit wird zuwenden müssen, wozu ja auch hier und da schon Ansätze vorhanden sind.

Die bisherigen, in ihren Konsequenzen bereits äußerst fruchtbaren Vorstellungen haben sich ohne jede Erörterung der Frage nach den Ursachen der Valenz entwickeln lassen. Einige Voraussetzung war dabei die Annahme von Atomen, deren Zusammentritt und räumliche Anordnung Entstehung und Eigenschaften der betreffenden Verbindung bedingen sollten. Es gilt nunmehr, an die Versuche zur Lösung des Problems heranzutreten, welche Ursachen der als Valenz bezeichneten Eigenschaft der Atome überhaupt zugrunde liegen.

Die empirischen Methoden der Valenzbestimmung konnten hierüber naturgemäß nichts aussagen, da sie ja nur den quantitativen Ausdruck der qualitativen Grundursache liefern. Da somit nur spekulative Erörterungen Aufschluß verhießen, lag es von vornherein nahe, die natürliche Systematik der Elemente, also das periodische System, zu Rate zu ziehen. Von dem Begründer derselben, M e n d e l e j e f f, sind denn auch schon frühzeitig diesbezügliche Erörterungen unternommen

⁶⁸⁾ Vgl. H i n r i c h s e n, „Valenzlehre“, S. 33; Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. 7.

⁶⁹⁾ Berl. Berichte 37, 3318 (1904).

⁷⁰⁾ Neuere Ansichten auf dem Gebiete der anorgan. Chemie, Sammlung „Die Wissenschaft“, S. 112.

⁷¹⁾ Berl. Berichte 39, 1278 (1906).

⁷²⁾ F l ü r s c h e i m, Berl. Berichte 39, 2015 (1906); F. S t r a u ß u. O. E c k e r, Berl. Berichte 39, 2985 (1906).

⁷³⁾ Berl. Berichte 20, 766 (1887).

⁷⁴⁾ Z. B. Z. physikal. Chem. 7, 140 (1891); Liebigs Ann. 211, 162 (1882); J. prakt. Chem. 49, 201 (1894).

⁷⁵⁾ Nach N e r n s t, Theor. Chemie, 5. Aufl., S. 314 erscheinen Molekularvolumen und Molekularrefraktion als nahe verwandte Größen, indem beide dem von den Molekülen erfüllten Raume proportional zu setzen sind.

⁶²⁾ Liebigs Ann. 162, 87 (1872).

⁶³⁾ Berl. Berichte 33, Anhang S. LXIII (1900).

⁶⁴⁾ Liebigs Ann. 311, 194 (1900); Berl. Berichte 36, 2806 (1903). Verhandl. des Naturhist.-medizin. Vereins zu Heidelberg. N. F. Bd. IX, Heft 1, 1907.

⁶⁵⁾ Liebigs Ann. 316, 71 (1901).

⁶⁶⁾ Z. B. J. prakt. Chem. 60, 467 (1899).

⁶⁷⁾ Liebigs Ann. 344, 30 (1906).

worden⁷⁶⁾). Hierbei schienen die Verbindungen der Elemente mit Sauerstoff den gewünschten Anhalt zu geben, indem unter der Annahme der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs, von der ersten bis zur siebenten Gruppe ein regelmäßiges Ansteigen der Wertigkeit von 1—7 festzustellen war. Aber diese Regelmäßigkeit war doch nur eine scheinbare und wurde, sobald es sich um Verbindungen mit anderen Elementen handelte, durch zahlreiche Ausnahmen durchbrochen. Ein besseres Resultat erzielte man erst, als man, worauf schon Blo m s t r a n d hingewiesen hatte, nicht allein die Verbindungen mit Sauerstoff, sondern auch die mit Wasserstoff oder Chlor berücksichtigte. Damit war die wichtige Erkenntnis gewonnen, daß die Wertigkeit eines Elements von der Natur des sich mit ihm verbindenden Stoffes abhängig ist, eine Anschauung, deren Ausbau die Möglichkeit einer über die bloße Interpretation des Gesetzes der Multiplen hinausgehende Erklärung des Valenzwechsels ermöglichte. So vertrat z. B. Blo m s t r a n d den Standpunkt, daß die im Valenzwechsel sich äußernde gegenseitige Beeinflussung der Atome auf deren elektrochemische Qualitäten zurückzuführen sei. Es wies nachdrücklichst darauf hin⁷⁷⁾), daß ein vorherrschend positives oder negatives Element, wenn es mit voller Kraft positiv oder negativ wirkt, immer die niedrigste Valenzstufe einnimmt. Aus zahlreichen Beispielen folgerte er dann die Abhängigkeit der Ursachen der wechselnden Valenz von einer modifizierten Äußerung der elektrochemischen Kraft und definierte die Wertigkeit als besonderen Ausdruck der wechselnden Qualität der Atome⁷⁸⁾.

Blo m s t r a n d stützte sich also auf die Anschauungen von B e r z e l i u s, die er sich in seinem Sinne umgestaltet hatte. Wie nahe er damit bereits den heute als richtig angesehenen Erkenntnis war, sollte die Zeit bald zeigen.

Wegen des engen Zusammenhangs von Valenz und Affinität nimmt es nicht Wunder, daß man die Erklärungsversuche für die letztere zu einer Erklärung der Wertigkeit heranzuziehen sich bemüht hat. Ist doch auch in gewissem Sinne die Valenz lediglich der quantitative Ausdruck der Verwandtschaftskraft, eine Auffassung, die Lo th a r M e y e r den Satz aussprechen ließ: „Als chemischen Wert bezeichnen wir das Verhältnis des Atomgewichts zum Äquivalentgewicht: Der chemische Wert ist also eine reine Zahl“.⁷⁹⁾

Es würde an dieser Stelle zu weit führen, wenn alle die zahlreichen Versuche zur Erklärung der Valenz auch nur andeutungsweise behandelt werden sollten. Es kann aber auch um so leichter auf erschöpfende Mitteilung verzichtet werden, da kaum ein einziger von ihnen dauernde Bedeutung gehabt hat.

Von Interesse war in erster Linie ein Versuch v a n 't H o f f s, die Einflüsse von Temperatur und Druck auf die Wertigkeit in entsprechender Weise klar zu stellen⁸⁰⁾). Nach dem Vorbild zahlreicher

Forscher sah auch er in der Verwandtschaftskraft eine Äußerung der allgemeinen Gravitation. Da es sich indes bei der gegenseitigen Beeinflussung der Atome um außerordentlich kleine Entfernungen handelt, so werden sowohl Form als auch Bewegung dieser Atome als das Resultat mitbestimmende Faktoren angesehen. Mit anderen Worten: Die Valenz wird als Funktion von Temperatur und Druck hingestellt. Kann man schließlich in manchen Fällen diesen beiden die ihnen von v a n 't H o f f zugewiesene Rolle auch nicht absprechen, so steht doch andererseits auch fest, daß ihre Einflüsse im allgemeinen nicht so erheblich sind, indem zahlreiche Verbindungen innerhalb großer Temperatur- und Druckgebiete beständig sind.

Blo m s t r a n d stand mit seinen Ansichten über die Wertigkeit ziemlich isoliert, bis er auf einmal unerwartete Unterstützung erhielt. Kein anderer als H. v. H e l m h o l t z war es, der mit einem Male in die Diskussion einging und 1881 in seiner berühmten Faraday-Lecture der wissenschaftlichen Welt Tatsachen von ungeheurer Tragweite mitteilte⁸¹⁾. Aus der Fähigkeit selbst der besten Isolatoren zur elektrolytischen Leitung zog er den kühnen Schluß, daß jede Affinitäteinheit mit einem Äquivalent der von ihm atomistisch aufgefaßten Elektrizität, entweder positiver oder negativer, beladen sei, so, daß elektrisch neutrale Verbindungen nur dann entstehen könnten, wenn sich jede positiv geladene Einheit mit einer negativ geladenen unter dem Einfluß einer elektrischen Anziehung vereinigt. Diese Erklärung umfaßte völlig die Valenzlehre und bedeutete gleichzeitig die Wiederbelebung des B e r z e l i u s s e n Dualismus in geläuteter Form. Welch' mächtige Kräfte hiermit bei der Vereinigung der Atome im Vergleich mit denen der Gravitation wirkend gedacht wurden, erhellt aus der Tatsache, daß Wasserstoff und Sauerstoff des Wassers, wenn sie, ohne ihre elektrischen Ladungen zu verlieren, voneinander getrennt werden könnten, aufeinander eine Anziehung ausüben würden, die gleich der Gravitation ihnen 400 000 Billionen Mal an Gewicht überlegener Massen ist.

In der Folgezeit gab die durch A r r h e n i u s begründete Theorie der freien Ionen erwünschte Gelegenheit zum weiteren Ausbau der Valenzlehre, indem N e r n s t die Ionen als valenzchemisch gesättigte Verbindungen zwischen dem betreffenden Atom oder Radikal und den H e l m h o l t z s e n Elektrizitätsäquivalenten — von ihm Elektronen genannt — ansah⁸²⁾. Und in neuester Zeit sind es vor allem die geistreichen Spekulationen J. J. T h o m s o n s über den Bau der Atome, welche durch ihre Kühnheit die Bewunderung aber auch wohl die Zweifel mancher erwecken. T h o m s o n denkt sich das Atom aus einer großen Zahl von Elektronen oder Korpuskeln aufgebaut und hat auf Grund mathematischer Überlegungen die Verteilung und die Anordnung dieser Elektronen für den Fall bestimmt, daß sie in Kreisen um den Mittelpunkt des Atoms angeordnet sind. Abschleuderung oder Anlagerung von Elektronen am äußersten Ring soll die Valenzbetätigung hervorrufen⁸³⁾. Es ist viel-

⁷⁶⁾ Liebigs Ann., Suppl. VIII, 215 (1872).

⁷⁷⁾ Chemie der Jetzzeit, S. 217, 243.

⁷⁸⁾ Chemie der Jetzzeit, S. 394.

⁷⁹⁾ Moderne Therorien der Chemie, 5. Aufl., S. 333.

⁸⁰⁾ Ansichten über die organ. Chemie, Braunschweig, S. 3.

⁸¹⁾ Vorträge und Reden II, S. 251.

⁸²⁾ Theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 392.

⁸³⁾ Philos. Mag. [6] 7, 237 (1904).

leicht nicht uninteressant, darauf hinzuweisen, daß vor kurzer Zeit Traubé im Verfolg seiner Arbeiten über den Zusammenhang zwischen Volumen und Valenz der Atome zu Schlüssen gelangt ist, welche im gewissen Sinne die Thomsonschen Spekulationen zu stützen geeignet sein können⁸⁴⁾. Allerdings ist der Boden, auf welchen sich die Forschung hiermit begeben hat, noch sehr schwankend, und es muß der Zukunft überlassen bleiben, darüber zu entscheiden, was sicher fundamentiert ist und was zu ephemerer Existenz verurteilt werden muß.

Während die organische Chemie unter der Herrschaft der konstanten Valenz auf eine außerordentliche Höhe der Entwicklung geführt worden war, konnte man von der anorganischen etwas ähnliches nicht behaupten. Selbst die ziemlich allgemein anerkannte variable Valenz war hierzu allein noch nicht geeignet, denn der Spielraum, innerhalb dessen man die Wertigkeitszahl fixieren konnte, reichte doch in vielen Fällen noch nicht aus. Es ist dies auch nicht weiter verwunderlich; ist doch einmal die Zahl der in anorganischen Komplexen zu berücksichtigenden Atomgattungen bedeutend größer als in den organischen Verbindungen und tritt doch hier ferner auch die Fähigkeit der elektrolytischen Dissociation in die elektrisch geladenen Spaltstücke — Ionen — in den Vordergrund. Da es somit weniger um den gegenseitigen Zusammenhang der Atome, als vielmehr um deren Neigung zu elektrischen Ladungen zu tun ist, so ist ohne weiteres klar, daß an nicht dissoziierenden Verbindungen gewonnene Anschauungen über die Valenz den auf anorganischem Gebiete zu berücksichtigenden Verhältnissen nicht genügen könnten⁸⁵⁾.

Dies zeigte sich nirgends deutlicher, als bei den sogen. Molekularverbindungen, deren Formulierung entweder nur unter Außerachtlassung vielfach bestehender Beziehungen zu ermöglichen war, oder selbst dann noch jeglichen Bemühungen spottete. Das Dilemma wurde noch dadurch verschärft, daß es trotz der größten Mühe nicht gelingen wollte, einen anderen durchgreifenden Unterschied zwischen Atomverbindungen und Molekularverbindungen aufzufinden als den, daß sich die einen dem gelgenden Valenzschema unterordneten, die anderen aber nicht⁸⁶⁾. Es hat denn auch von jeher nicht an Versuchen gefehlt, die widernatürliche Scheidewand zu beseitigen, ein Unterfangen, welches trotz der Bemühungen von Bloemstrand⁸⁷⁾, Jörgensen⁸⁸⁾, Wurtz⁸⁹⁾, van't Hoff⁹⁰⁾ und andern so wenig reüssierte, daß Lothar Meyer 1884 den resignierenden Ausspruch tat: „Es sei vor der Hand jedenfalls zweckmäßig und vielleicht

für immer erforderlich, die den Chemikern seit alter Zeit geläufige, seit der Entdeckung der Atomverkettung durch Kekulé schärfer hervorgehobene Unterscheidung zwischen atomistischen und molekularen Verbindungen beizubehalten.“⁹¹⁾ Daß diese Ansicht jetzt der Begründung entbehrt, ist das große Verdienst vor allem zweier Männer: Werner und Abegg.

Die von Werner⁹²⁾ seit 1893 öffentlich vertretenen und seit dieser Zeit gegenüber den älteren Formulierungsweisen von Wurtz, Bloemstrand und besonders Jörgensen verteidigten Ansichten über den Bau der molekularen Verbindungen und ihrem Zusammenhang mit den atomistischen sind kurz diese: Die an zahlreichen Beispielen beweisbare Tatsache der Vereinigung scheinbar gesättigter einfacher Verbindungen wie SO_3 , H_2O , HCl , NH_3 und anderen führt zu dem Schluß, daß auch dann, wenn, nach der Valenzzahl zu schließen, das Bindevermögen bestimmter Atome erschöpft ist, diese doch in den meisten Fällen noch die Fähigkeit besitzen, sich unter Bildung ganz bestimmter Atombindungen am weiteren Aufbau komplexer Moleküle zu beteiligen⁹³⁾. Die hiermit sich als notwendig erweisende Erhöhung der den Atomen bis jetzt zugeschriebenen Sättigungskapazität führt Werner zu einer Erweiterung der Valenzlehre, die in der Annahme von Haupt- und Nebenvalenzen gipfelt. Der Unterschied beider ist der, daß die ersten Ionen oder ionisierbare Bestandteile zu fixieren vermögen, die letzteren hingegen nicht⁹⁴⁾. Die Zahl der Nebenvalenzen ist nun aber, ebenso wie die der Hauptvalenzen eine beschränkte und von der Natur des betreffenden Atomes abhängige. Die Untersuchungen hierüber führten zur Aufstellung des Begriffs der „Koordinationszahl“, d. h. der Zahl, welche darüber Aufschluß gibt, wie viele Atome oder Atomgruppen sich in direkter Bindung mit dem Zentralatombesitzt, in dessen erster Sphäre befinden können⁹⁵⁾, dabei ist es gleichgültig, ob die Bindung durch eine Haupt- oder Nebenvalenz bewirkt wird. So entsteht z. B. aus Platinchlorid PtCl_4 durch Anlagerung von zwei Molekülen Ammoniak eine Verbindung, welche keine ionisierbaren Chloratome enthält und in der die Ammoniakmoleküle mittels des N an das Metall gebunden sind. Die Zahl der Hauptvalenzen ist hier vier, die der Nebenvalenzen zwei. Die Summe beider, sechs, stellt die Koordinationszahl dar. In ganz analoger Weise sind in der Platinchlorwasserstoffsäure, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$, vier Chloratome direkt mittels Hauptvalenzen an das zentrale Metallatom gebunden, die beiden restierenden Chlorwasserstoffmoleküle hingegen nur mittels Nebenvalenzen, so daß auch hier die Summe beider Valenzarten zu der Zahl sechs als der Koordinationszahl führt. Letztere beträgt nun in den weit-

⁸⁴⁾ Berl. Berichte **40**, 136 (1907).

⁸⁵⁾ Vg. A b e g g u. B o d l ä n d e r , Z. anorg. Chem. **20**, 453 (1899).

⁸⁶⁾ O s t w a l d , Lehrb. d. allgem. Chemie I, S. 1143 (1891).

⁸⁷⁾ Chemie der Jetzzeit, Heidelberg, 1869.

⁸⁸⁾ Z. B. Berl. Berichte **11**, 2140 (1878); **12**, 1010, 1727 (1879); **14**, 837 (1881); **15**, 354, 1561, 2214 (1882); **16**, 1862 (1883); **17**, R. 465, 467 (1884); **18**, R. 212, 403 (1885); **19**, R. 529 (1886); **20**, R. 7, 459 (1887) u. v. a.

⁸⁹⁾ La théorie atomique, Paris, 1879.

⁹⁰⁾ Ansichten über die organ. Chemie.

⁹¹⁾ Moderne Theorien der Chemie, 5. Aufl., S. 381.

⁹²⁾ Z. anorg. Chem. **3**, 267 (1893); zusammenfassende Darstellungen befinden sich: Liebigs Ann. **322**, 261 (1902); Berl. Berichte **40**, 468 (1907); ferner in „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie“, Sammlung: „Die Wissenschaft“ Nr. 8.

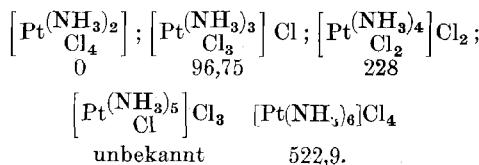
⁹³⁾ „Neuere Anschauungen“, S. 57.

⁹⁴⁾ „Neuere Anschauungen“, S. 59.

⁹⁵⁾ „Neuere Anschauungen“, S. 108.

aus meisten Fällen sechs. Daß sie nicht höher gefunden wird, hängt vielleicht damit zusammen, daß die Lagerung der Atome und Atomgruppen in bezug auf das Zentralatom eine „oktaedrische“ ist⁹⁶). Erwähnt sei, daß beim Bor, Kohlenstoff und Stickstoff die Koordinationszahl den Wert vier nicht überschreitet.

Verbindungen, in denen sämtliche Koordinationsstellen besetzt sind, heißen koordinativ gesättigte und sind dadurch ausgezeichnet, daß sie keine ionisierbaren Bestandteile enthalten. Sie weisen aber noch die Fähigkeit weiterer Anlagerung auf, was zur Aufstellung der Hypothese führte, daß hierbei Atome oder Atomgruppen aus der ersten Bindungszone zwar herausrücken, dabei aber doch noch mit dem Zentralatom bzw. dem ganzen Komplex valenzchemisch verbunden bleiben. An die auf diese Weise freigewordenen Stellen treten dann mittels sich betätigender Nebenvalenzen die sich anlagernden Atome oder Radikale⁹⁷). Dieser als Einlagerung bezeichnete Vorgang läßt für den ausweichenden Komplex eine Änderung der Funktion voraussehen, die sich namentlich in der Fähigkeit des leichten Übergangs in den Ionenzustand äußern wird⁹⁸), eine Forderung, welche die Tatsachen bestens bestätigen. Der bildliche Ausdruck für die hierbei obwaltenden Verhältnisse ist durch nachstehende Symbole gegeben:



Die beigesetzten Zahlen bedeuten die molekularen Leitfähigkeiten, deren Anwachsen mit der Zahl der eintretenden Ammoniakmoleküle sofort offenbar ist.

Welche Wichtigkeit den durch Einlagerungsvorgänge entstehenden Verbindungen beizumessen ist, geht ohne weiteres schon daraus hervor, daß nicht allein NH_3 , sondern auch Alkohol, Ester, Harnstoff, Halogenide, Aminbasen, Wasser u. a. die sich einlagernden Verbindungen vorstellen können. Namentlich durch den Nachweis, daß sich das Wasser hierbei dem Ammoniak vollkommen analog verhält, ist eine Auffassung der Krystallwasser enthaltenden Stoffe angebahnt, die sehr wahrscheinlich, trotz mancher bis jetzt noch nicht völlig überwundener Schwierigkeiten, zu einem befriedigenden Ergebnis führen wird.

Erwähnt sei auch, daß infolge glücklicher Übertragung der räumlichen Anschauungen auf die neuen Symbole eine anorganische Stereochemie begründet ist, bei der namentlich das Bild des Oktaeders mit Vorteil Verwendung gefunden hat. Die bis jetzt erhaltenen Resultate sind schon derart, daß sie als eine wichtige Stütze für die Richtigkeit der Wernerischen Grundideen angesehen werden können.

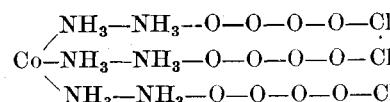
Es kann hier nicht der Zweck sein, im einzelnen, auf alle Folgerungen der eben skizzierten Theorie einzugehen. Es seien deshalb lediglich noch einige

⁹⁶⁾ Berl. Berichte **40**, 468 (1907).

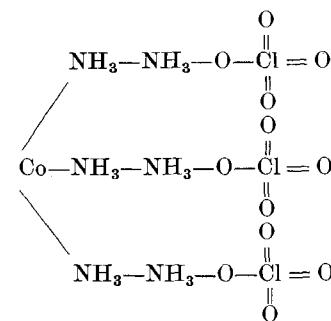
⁹⁷⁾ „Neuere Anschauungen“, S. 115.

⁹⁸⁾ „Neuere Anschauungen“, S. 116.

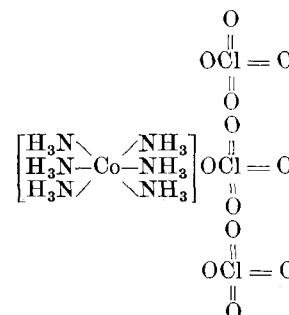
Formelbilder angeführt, um deren Vorzüge vor den früheren zu veranschaulichen:



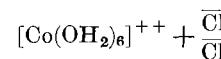
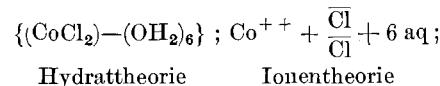
Formulierung vor Einführung des Begriffs der wechselnden Valenz.



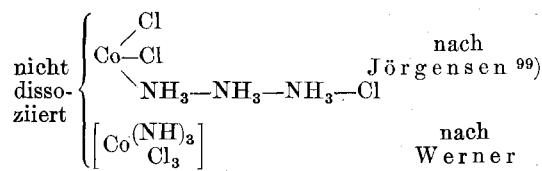
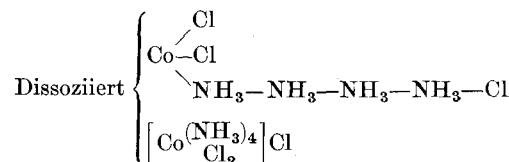
Formulierung nach Einführung des Begriffs der wechselnden Valenz.



Luteokobaltperchlorat.
Koordinationsformel.



Koordinationstheorie.



Auf anderer Grundlage suchte A b e g g ¹⁰⁰⁾ das Problem der Molekularverbindungen zu lösen,

⁹⁹⁾ Z. anorg. Chem. **5**, 148 (1894); man beachte die gleichartige Bindung des Cl-Atoms in beiden Verbindungen trotz dessen verschiedenartiger Funktion.

¹⁰⁰⁾ Z. anorg. Chem. **39**, 330, 348 (1904).

nachdem er schon früher gemeinsam mit B o d - l ä n d e r in der Elektroaffinität, d. h. der Affinität der Atome oder Atomgruppen zur elektrischen Ladung im Ionenzustand ein Klassifizierungsmittel für sie erkannt hatte¹⁰¹⁾). Anknüpfend an die Tatsache, daß die Valenz eines Atoms abhängig ist von der Natur des zu bindenden Stoffes und unter Berücksichtigung der Erscheinung, daß bei den meisten Elementen die Summe der Valenzzahlen gegenüber Sauerstoff und gegenüber Wasserstoff 8 beträgt, schuf er durch Verallgemeinerung eine neue Grundlage für valenzchemische Betrachtungen. Er schrieb unter Anlehnung an die Gruppen des periodischen Systems jedem Element eine maximale Wertigkeit 8 zu, die sich z. T. in positiver, z. T. auch in negativer Valenzbetätigung äußern kann. Die kleinere Zahl, deren Vorzeichen den elektrochemischen Hauptcharakter des betreffenden Elementes angibt, repräsentiert die sogen. Normalvalenzen; die Ergänzung zur Maximalzahl 8 stellt die Kontravalenzzahl dar. Sämtliche Elemente sind damit einem Valenzschema der folgenden Art untergeordnet:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Gruppe des period. Systems
+ 1	+ 2	+ 3	+ 4	- 3	- 2	- 1	Normalvalenzen
- 7	- 6	- 5	- 4	+ 5	+ 6	+ 7	Kontravalenzen

womit ihre Valenzverhältnisse von vornherein leichter Übersichtlichkeit zugänglich sind.

Es ist natürlich nicht sehr schwierig, mit Hilfe solcher hoher Valenzzahlen die Molekularverbindungen zu deuten. Andererseits aber sind doch auch Bedenken vorhanden, die schon bei relativ einfachen Verbindungen die Gültigkeit des Schemas in Frage stellen. Besonders das Chlorammonium ist ein solcher Körper, und A r r h e n i u s hat sich deshalb zu einer Theorie über die Vereinigung von Chlorwasserstoff mit Ammoniak veranlaßt gesehen, die er übrigens nicht nur den A b e g g schen, sondern auch den W e r n e r schen Ansichten gegenüber stellt¹⁰²⁾. Sie gipfelt in der Annahme von Elektronenpaaren mit entgegengesetzten Ladungen und schreibt demzufolge dem Ammoniak noch eine positive und eine negative Valenz zu, vermöge deren Vorhandensein dieses ein Molekül einer aus entgegengesetzt geladenen Stoffen bestehenden Verbindung wie Chlorwasserstoff addieren könnte. Diese auf der Betätigung elektrischer Doppelbindungen beruhende Auffassung ist nicht neu, denn bereits S p i e g e l¹⁰³⁾ hat gelegentlich der Diskussion der Oxoniumverbindungen eine ähnliche Annahme vorgeschlagen.

Trotz solcher Einwände kann man sich aber der Einsicht nicht verschließen, daß in den A b e g g - schen Deduktionen der Grundgedanke sicherlich berechtigt ist. Auch steht zu hoffen, daß vielleicht aus einer Verschmelzung dieser Theorie mit der von W e r n e r eine Vertiefung des in seiner Fruchtbarkeit schon heute unbestrittenen Begriffs der Koordinationszahl dadurch herbeigeführt wird, daß letztere ihren fast noch rein empirischen Charakter

verliert und theoretisch sicher fundiert wird. Der damit für die Erkenntnis des Wesens und der Wirkung der Valenz erzielte Gewinn würde ein außerordentlicher sein.

Die Schellackanalyse.

Von Dr. H. ENDEMANN.

(Eingeg. d. 30.7. 1907.)

Gegenwärtig wird Schellack hierzulande nach der L a n g m u i r schen Methode (J. Soc. Chem. Ind. 1905) bestimmt. Dies ist eine Methode der Bestimmung der Jodzahl mittels W i j s scher Lösung innerhalb einer Stunde.

Reiner Schellack hat nach ihm eine Jodzahl = 18. Die Jodzahlen des Harzes schwanken zwischen 176 und 262,5. Das Resultat eines verfälschten Schellacks wird aus der Jodzahl berechnet nach der Formel:

$$Y = \frac{100(a-m)}{n-m},$$

worin Y die Prozente Harz bedeutet, m die Jodzahl des Schellacks, n die Jodzahl des Harzes und a die Jodzahl der untersuchten Mischung. Es ist selbstverständlich, daß, wenn n verschiedene Werte repräsentiert, die Berechnung verschiedene Mengen Harz ergibt. L a n g m u i r vereinfacht dieses durch die Annahme der Jodzahl 228 für Harz. Z. B. für eine Jodzahl = 71,62 berechnet er, daß der betreffende Schellack 25,5% Harz enthält. Aber in Rücksicht auf die varierende Jodzahl des Harzes können wir die folgenden Mengen Harz berechnen 22—34%.

In der Ausführung der Analyse oder quantitativen Methode, welche seit 6 Jahren von mir gebraucht wird, verfahre ich wie folgt: Die zu untersuchende Probe wird auf das feinst verrieben. 2 g davon werden in einer offenen Porzellanschale mit etwa 10 g gereinigtem Sand in einer Schale gemischt, dann werden etwa 4 ccm Alkohol zugesetzt und nach einiger Zeit 20 ccm konz. Salzsäure eingerührt. Die Schale kommt dann auf ein Wasserbad, und der Inhalt wird zur Trockne verdampft. Der Zusatz von Alkohol und Salzsäure wird dann wiederholt und nochmals zur Trockne verdampft. Schließlich kommt die Schale für zwei Stunden in ein Luftbad, das bei etwa 100—105° gehalten wird. Der Inhalt der Schale wird nach dem Erkalten mit etwa 20 ccm Alkohol angefeuchtet und über Nacht beiseite gestellt. Die Lösung wird dann durch ein Filter in eine gewogene Flasche abdekandiert, der Inhalt gut mit dem Sand verrieben und dann sukzessive mit Mengen von 20 ccm Alkohol gewaschen, zuletzt auf dem Filter, bis das durchgelaufene etwa 150 ccm mißt oder mehr.

Der unlösliche Teil besteht aus Wachs (Myriacylalkohol) und den kondensierten Oxysäuren, die jedoch immer chlorhaltig und nicht zur Wägung geeignet sind. Aus dem gelösten Teil wird der Alkohol abdestilliert und die Flasche weiter im Luftbad für etwa zwei Stunden bei 100—102° getrocknet. Wir erhalten hierbei alle Säuren, die nicht zu den Oxysäuren gehören.

Im besten Schellack des Handels (Marke D. C.)

¹⁰¹⁾ Z. anorg. Chem. 20, 471 (1899).

¹⁰²⁾ Theorien der Chemie, Leipzig, S. 71.

¹⁰³⁾ Z. anorg. Chem. 29, 365 (1902).