

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 289–292

Aufsatzteil

23. November 1920

Was ist Wertigkeit?

Von ALFRED BENRATH.

(Eingeg. am 21./10. 1920.)

Die Tatsache, daß die von Stoeck¹⁾ vorgeschlagene und von K. A. Hoffmann in seinem Lehrbuche durchgeführte Wertigkeitsbezeichnung in der anorganisch-chemischen Nomenklatur in den weitesten Kreisen mit Befriedigung aufgenommen worden ist, beweist, daß Wertigkeitsfragen wieder in den Vordergrund des Interesses getreten sind, und daß man an die Möglichkeit glaubt, das Problem wenigstens formal zu lösen. Die Frage: Was wollen wir unter Wertigkeit verstehen? verlangt nun eine eindeutige Antwort, die bisher noch nicht gegeben worden ist, wie aus vielen die Lehrbücher durchziehenden Unsicherheiten hervorgeht.

Zwar hat man sich daran gewöhnt, bei den Metallverbindungen die Wertigkeit als Maß für die Oxydationsstufe des Metalls anzusehen, bei den Verbindungen der Nichtmetalle aber geht man manchmal von anderen Grundsätzen aus. Sonst könnte man den Stickstoff im Ammoniak nicht dreiwertig, in seinen Salzen dagegen fünfwertig, den Phosphor in der unterphosphorigen, der phosphorigen und der Phosphorsäure ohne Unterschied fünfwertig, den Schwefel in der Schwefelsäure und der asymmetrischen schwefeligen Säure ohne Rücksicht auf die Oxydationsstufe sechswertig und schließlich das Bor in den Boranen vierwertig nehmen.

Man sieht leicht, daß man nur dann zu einer einheitlichen Ermittlung der Wertigkeit eines Elementes gelangen kann, wenn man sich über die Grundlagen der Wertigkeitsbestimmung einigt. Wir wollen nun im folgenden den Wertigkeitsbegriff analysieren und einen Weg vorschlagen, die Wertigkeit eines Elementes eindeutig zu ermitteln.

Nach Berzelius Hypothese treten Atome verschiedener Art infolge von polaren Kräften, welche mit elektrischen verglichen werden können, zu Verbindungen erster Ordnung zusammen. Da der Wasserstoff das elektropositivste, der Sauerstoff das elektronegativste Element ist, so vermögen die Atome der Elemente, die in der elektrochemischen Spannungsreihe zwischen beiden liegen, sich sowohl mit Wasserstoff als auch mit Sauerstoff zu vereinigen, und zwar nach dem Gesetze der multiplen Proportionen in wechselnden Mengen. Die Wertigkeit eiert des Elementes ergibt sich aus der Anzahl von Wasserstoffatomen einerseits oder Sauerstoffäquivalenten andererseits, die mit einem Atom desselben verbunden sind. Dem Wasserstoff analog verhalten sich die Metalle, dem Sauerstoff entsprechend die anderen elektronegativen Elemente, wie Schwefel und die Halogene.

Unter der Wertigkeit verstehen wir also nicht eine theoretisch mögliche, sondern eine in jedem einzelnen Falle tatsächlich eingetretene Erscheinung. Weil der Stickstoff im Ammoniak mit drei Atomen Wasserstoff vereinigt ist, nennen wir ihn dreiwertig, und weil er in den Oxyden $\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff bindet, wird er ein- bis fünfwertig genannt. Die Wertigkeit gegen Wasserstoff, die wir als (+)-Wertigkeit bezeichnen wollen, dürfen wir aber nicht mit der (−)-Wertigkeit gegen Sauerstoff verwechseln oder gar gedanklich vertauschen. Zwar stimmen die Zahlenwerte der beiden Wertigkeitsarten manchmal miteinander überein, ihrem Wesen nach sind sie aber voneinander völlig verschieden. Auf diesen Punkt hat Berzelius bei seinem Kampfe gegen die Substitutionstheorie immer wieder hingewiesen. Sein Widerstand aber war vergebens, die Tatsachen schienen gegen ihn zu sprechen, und doch hat sein Genie recht gehabt. Denn tatsächlich ist es undenkbar, daß ein Element gleichzeitig (+) und (−)-Wertigkeiten betätigt. Da es in der Spannungsreihe zwischen beiden steht, so muß der mit ihm verbundene Wasserstoff mit darauf einwirkendem Sauerstoff oder Chlor zu Wasser oder Chlorwasserstoff zusammentreten. Oxydiert man also eine Wasserstoffverbindung eines Elementes, so wird dessen (+)-Wertigkeit stufenweise geringer, verschwindet und geht dann in die stufenweise steigende (−)-Wertigkeit über. Wasserstoff und Sauerstoff oder Chlor können also nicht gleichzeitig mit einem Element verbunden sein.

Um diesen den Tatsachen scheinbar widersprechenden Satz zu stützen, müssen wir den schon von Berzelius angedeuteten, von Werner klar erfaßten Begriff der Nebenvalenzen zur Hilfe heranziehen. Nebenvalenzen bewirken die gegenseitige

Anziehung von Verbindungen, die dabei zu Verbindungen höherer Ordnung zusammentreten. Die Nebenvalenzen ermöglichen also auch dann eine chemische Reaktion, wenn kein elektrochemischer Gegensatz denkbar ist. So ist auch die Vereinigung gleichartiger Atome zu Molekülen, die Polymerisation gleichartiger Moleküle, die Verknüpfung zweier Verbindungen desselben Elementes, die Anlagerung von Verbindungen wie Ammoniak, Kohlenoxyd und Stickstoffdioxyd zu Metallen auf diese Ursache zurückzuführen. Die Festigkeit der Haupt- und der Nebenbindungen wechselt von Element zu Element. Manchmal liefern die ersteren, manchmal die letzteren stabile Verbindungen.

Trotzdem ist, wie schon hervorgehoben wurde, der Unterschied zwischen den beiden Valenzarten einleuchtend, denn die durch Hauptvalenzen hervorgerufenen Reaktionen sind als Anlagerung von Atomen an ihnen polar entgegengesetzte Atome und deren Austausch durch ähnlich wirkende Atome charakterisiert, während die Nebenvalenzen in der Hauptsache die Aneinanderlagerung von Verbindungen und deren Austausch durch Verbindungen, seltener die Vereinigung polar gleichartiger Atome bewirken.

Unter der Wertigkeit eines Elementes verstehen wir aber nur die Anzahl der Hauptvalenzen, welche sich durch die Wirkung der Nebenvalenzen nicht ändert. Maßgebend für die Wertigkeit eines Elementes in einer Verbindung höherer Ordnung ist also seine Wertigkeit in der dieser zugrunde liegenden Verbindung erster Ordnung.

Sind Haupt- und Nebenvalenzen gleichzeitig wirksam, und ist man über die Art der Wertigkeit im Zweifel, so muß man bedenken, daß die Hauptvalenzen entweder positiv oder negativ sind, und daß man stets Nebenvalenzen vor sich hat, wenn ein Element gleichzeitig (+)- und (−)-Valenzen zu betätigen scheint. Geht man von diesem Grundsatz aus, so kommt man immer zu einer eindeutigen Zahl für die Wertigkeit des in Frage stehenden Elements.

Als Beleg hierfür soll im folgenden eine Anzahl von Verbindungen höherer Ordnung der wichtigsten Nichtmetalle hinsichtlich ihrer Wertigkeit analysiert werden. Wir benutzen dabei Werner's Art der Formulierung und seine Hypothese über die Lagerung der Teilstücke in erster und zweiter Sphäre und weisen an geeigneter Stelle auf die Koordinationszahl hin, deren zweifellos vorhandener Zusammenhang mit den Wertigkeitszahlen noch nicht geklärt ist.

Die Hauptvalenzen wurden in der gewohnten Weise durch Striche, die Nebenvalenzen durch Punkte bezeichnet.

Leider steht uns nur beschränkter Raum für unsere Darlegungen zur Verfügung, so daß wir nur eine kleine Zahl von Beispielen anführen können.

Stickstoff.

Gegen Wasserstoff ist der Stickstoff ein-, zwei- und dreiwertig. Nebenvalenzen können wirksam werden. Das Hydroxylamin $\text{N} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{OH}_2$ enthält einwertigen, das Hydrazin $\text{N} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{NH}_2$ zweiseitigen, das Ammoniak $\text{N} \equiv \text{H}_3$ dreiwertigen Stickstoff. Diese Wertigkeit muß selbstverständlich bei der Salzbildung erhalten bleiben, da die in oxydativer Hinsicht indifferenten Säuren sich nur in Nebenbindung anlagern: $\left[\text{N} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{H}_3 \right] \text{Cl}$, wobei das Anion in die zweite Sphäre gedrängt wird. Die (+)-Wertigkeit des Stickstoffs überschreitet die Zahl 3 nicht. Die Summe der durch Haupt- und Nebenvalenzen an den Stickstoff geketteten Teilstücke, d. h. die Koordinationszahl, beträgt 4.

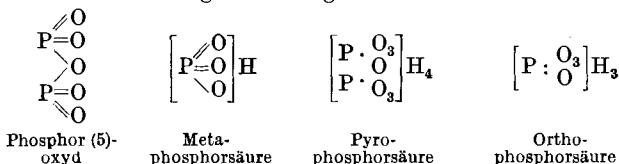
Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs dagegen leiten sich vom ein- bis fünfwertigen, die Sauerstoffsäuren vom ein-, drei- und fünfwertigen Stickstoff ab. Spaltet man die Anhydride der Säuren unpaarwertiger Nichtmetalle durch Wasser auf, so bildet sich die Hydroxylgruppe, die geradezu als Charakteristikum solcher Säuren angesehen werden kann. Mehr als eine Hydroxylgruppe kann sich nicht in Hauptbindung an einem Atom befinden, weil sich, wenn mehrere vorübergehend auftreten, sofort Wasser bilden muß. Wir kennen die Stickstoff(1)-Säure oder untersalpetrige Säure, die infolge von Nebenvalenzwirkung dimer auftritt als $(\text{N}-\text{OH})_2$, die Stickstoff(3)-säure oder salpetrige Säure $\left[\text{N} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{H} \right]$ und die Stickstoff(5)-säure oder Salpetersäure $\left[\text{N} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{H} \right]$.

¹⁾ Angew. Chem. 32, I, 373 [1919]; 33, I, 355 [1920].

Phosphor.

Die Nebenvalenzen sind in den Wasserstoffverbindungen des Phosphors schwach ausgeprägt, aber doch in den Phosphoniumsalzen, die den Ammoniumsalzen entsprechen, und in der Bildung polymerer Formen erkennbar.

Die unterphosphorige Säure $\left[\text{P} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{O} : \text{OH}_2\right]$ leitet sich vom einwertigen, die phosphorige Säure $\left[\text{P} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{O}\right] \text{H}_3$ und $\left[\text{P} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{O}\right] \text{H}_2$ vom dreiwertigen und die Phosphorsäure vom fünfwertigen Phosphor ab. Die genetischen Beziehungen der Phosphorsäuren zueinander geht aus folgenden Formeln hervor:



Der Unterschied zwischen dem von Hauptbindungen gehaltenen, die beiden Phosphoratome vereinigenden Sauerstoff atom in dem Pentoxyd und dem durch Nebenbindungen gehaltenen Wasser- molekül in der Pyrophosphorsäure ist einleuchtend.

Kohlenstoff.

Die Wertigkeit des Kohlenstoffs gegen Wasserstoff sowohl als auch gegen oxydierende Elemente kann 1, 2, 3 und 4 betragen. Nebenvalenzen können auftreten. Die Summe von wirksamen Haupt- und Nebenvalenzen überschreitet bei Wasserstoffverbindungen nie und erreicht meistens die Zahl 4, die in diesen Verbindungen auch als Koordinationszahl gelten muß. Die Theorie der organischen Verbindungen macht weder einen Unterschied zwischen (+)- und (-)-Hauptvalenzen, noch zwischen Haupt- und Nebenvalenzen, noch zwischen der Koordinationszahl und der Summe der Valenzzahlen und stellt den Satz auf: Die Wertigkeit des Kohlenstoffs beträgt 4.

Die ungehemmte Entwicklung der organischen Chemie seit der Aufstellung dieses Satzes beweist, daß dieser auf die überwiegende Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen anwendbar und wegen seiner Einfachheit als Grundlage einer Theorie brauchbar ist. Da aber für kein anderes Element ein ähnlicher Satz formuliert werden kann, so mußte die Verallgemeinerung der Theorie der organischen Verbindungen scheitern. Die Lehre von den Nebenvalenzen ist aber allgemeiner Anwendung fähig. Leider müssen wir es uns versagen, an dieser Stelle die Kohlenstoffverbindungen zu analysieren und zu zeigen, daß man folgerichtig den Kohlenstoff in seinen Verbindungen null- bis vierwertig annehmen muß.

Bor.

Gegen Wasserstoff ist das Bor ein-, zwei- und dreiwertig. Die Nebenvalenzen ermöglichen weitgehende Aneinanderlagerung von Boranen, so daß die einfachen Borwasserstoffe BH , BH_2 und BH_3 für sich nicht beständig sind, sondern sich vereinigen zu Verbindungen wie Diboran $\text{BH}_3 \cdot \text{BH}_3$, Tetaboran $\text{BH}_3 \cdot \text{BH}_2 \cdot \text{BH}_2 \cdot \text{BH}_3$ usw. Durchgängig bemerkte man die Koordinationszahl 4, während vierwertiges Bor noch nicht gefunden worden ist.

Gegen oxydierende Elemente wirkt das Bor nur dreiwertig. Das Bor(3)-oxyd wird durch Wasser leicht in Metaborsäure $\left[\text{B} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{O}\right] \text{H}$ verwandelt, die erst in der Glühhitze Wasser abspaltet und Bortrioxyd zurückbildet. Die Metaborsäure betätigt Nebenvalenzen, indem sie Wasser anlagert und dabei Orthoborsäure $\left[\text{B} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{O}_2\right] \text{H}$ bildet, oder indem sie mit Bortrioxyd zu komplexen Borsäuren zusammentritt. Das Borfluorid, BF_3 , vereinigt sich mit Fluorwasserstoff zu Fluorborsäure $\left[\text{B} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{F}_3\right] \text{H}$.

Zusammenfassung.

Aus den angeführten Beispielen, deren Zahl noch beliebig vermehrt werden könnte, geht hervor, daß wir die Wertigkeit eines Elementes in einer Verbindung eindeutig ermitteln können, wenn wir die eben dargelegten Voraussetzungen machen, die wir hier kurz wiederholen werden.

Unter Wertigkeit eines Elementes verstehen wir nicht allgemein die Höchstzahl der Hauptbindungen, die es betätigen kann, sondern die Zahl der Hauptverbindungen, die in einer bestimmten Verbindung tatsächlich wirksam sind. Wir unterscheiden die Wertigkeit gegen Wasserstoff, oder (+)-Wertigkeit, von der Wertigkeit gegen oxydierende Elemente, oder (-)-Wertigkeit. (+)- und (-)-Hauptbindungen können nicht gleichzeitig an einem Elemente wirksam

sein, denn Wasserstoff und oxydierende Elemente vereinigen sich zu indifferenten Verbindungen, wie Wasser oder Chlorwasserstoff, die nur in Nebenbindung angelagert werden. Die Wertigkeit eines Elementes in einer Verbindung wird nur durch Oxydation oder Reduktion, nicht durch Betätigung von Nebenbindungen verändert.

[A. 203.]

Oberflächen Spannungen auf dem Ölgebiete II.

Von D. Holde.

(Eingeg. am 28./10. 1920.)

Gegen Schluß der von mir publizierten auszugsweisen Bearbeitung meines in Hannover gehaltenen Vortrags über „Oberflächen Spannungen auf dem Ölgebiete“ wies ich darauf hin¹⁾, daß v. Dallwitz-Wegener in seiner letzten Publikation über Kapillaritätsprüfungen bei Schmierölen²⁾, das bisher als eines der besten Schmieröle geltende Knochenöl als ein „schlechtes Schmieröl“ bezeichnet hätte, ohne daß ersichtlich wäre, auf welche Eigenschaften sich dieses befremdende Urteil gründete. Von Seiten eines Mitarbeiters weide ich darauf aufmerksam gemacht, daß v. Dallwitz-Wegener in der oben zitierten Arbeit seine Ansicht auf die von ihm ermittelte hohe Oberflächenspannung $\alpha = 4,11 - 4,15$, die kapillare Steighöhe 19,67 bei 0,4 mm Spaltbreite und den daraus berechneten Randwinkel 32° 50' gründete. In einem Laboratoriumsprotokoll soll nach diesen Feststellungen, die ich in der genannten Arbeit annähernd bestätigt fand, v. Dallwitz-Wegener Knochenöl „bezüglich der Schmierergiebigkeit unter die guten Mittelöle (also nicht unter die schlechten Schmieröle) einrangieren, es sei jedenfalls kein „hervorragendes Öl“.“ Für Knochenöl berechnet sich die sog. Repul Zahl $A = \alpha - \beta^3$ zu 0,658, was wieder ein „gutes Mittelöl“ bezüglich der Schmierergiebigkeit ankündigt, während Mineralöle gewöhnlich kleinere, d. h. bessere Werte von A geben.³⁾

Mir waren die entgegengehaltenen Zahlen annähernd aus der Arbeit v. Dallwitz-Wegener bekannt; sie beziehen sich, wie aus jener Arbeit hervorgeht und durch die mir unterbreiteten Zitate aus dem Protokoll des genannten Autors bestätigt wird, nur auf die Schmierergiebigkeit des Öles, d. h. nur auf den aus den Kapillaritätseigenschaften berechneten voraussichtlichen Verbrauch des Öles im Betriebe, nicht aber auf die bekannten anderen Eigenschaften der Schmieröle (innere Reibung, Beständigkeit usw.), denen v. Dallwitz-Wegener neben seinen kapillarimetrischen Feststellungen der Schmierergiebigkeit einen selbstständigen Platz in der Gesamtbewertung eines Schmieröls einräumt, und auch nicht auf Betriebserfahrungen. Das apodiktische summarische Urteil „Knochenöl ist ein schlechtes Schmieröl“ erschien mir daher nicht genügend gestützt und widersprach auch allen uns Chemikern seit Jahrzehnten geläufigen Erfahrungen, nach denen bekanntlich gerade feines säurefreies Knochenöl für die subtleren Schmierzwecke, z. B. Uhren, Chronometer, Torpedos, Schreibmaschinen, Nähmaschinen usw. ein bewährtes Schmieröl ist. Nach den aus dem Dallwitzschen Protokoll gegebenen Erklärungen ist aber der Ausdruck „schlechtes Schmieröl“ selbst in bezug auf die Kapillareigenschaften und die Schmierergiebigkeit bereits sehr abgeschwächt, da hier nur noch von einem „guten Mittelöl“ die Rede ist. Weiterhin ist aber zu beachten, daß die geringere Schmierergiebigkeit des Öles, soweit Mitteilungen hierüber vorliegen, seitens v. Dallwitz-Wegener nur aus den Kapillarkonstanten berechnet, nicht aber wie in verschiedenen anderen Fällen, auch durch praktische Versuche bestätigt erscheint, und daß der seitens Dallwitz-Wegener ermittelte Wert von α bedeutend höher liegt, als die von Grunmach und Bein⁴⁾ für oleinreiche, dem Knochenöl physikalisch gleichzustellende Öle (Olivenöl und Mandelöl) und von mir für Olein und Knochenöl gefundene Werte von α (3,30—3,40 und 3,18—3,29). Überhaupt liegen alle Werte für α auch bei anderen Schmierölen, die v. Dallwitz-Wegener und mein Mitarbeiter Dr. Meyerheim nach der von ersterem benutzten Methode von Procter-Hall ermittelt haben, wesentlich höher als die von mir und den oben genannten anderen Autoren festgestellten Werte. Schon aus diesem Grunde müssen natürlich die Schlussfolgerungen aus möglicherweise zu hohen Werten mit entsprechendem Vorbehalt aufgenommen werden. Auf diese Unterschiede wird an anderer Stelle näher einzugehen sein.

[A. 208.]

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 33, I, 267 [1920].²⁾ Petroleum 16, 259 ff. und 285 ff. [1920].³⁾ β ist die sog. Lenardzahl und stellt die Oberflächenspannung $\beta = \alpha \cdot \cos \theta$ dar, in der θ den Randwinkel bedeutet, den ein Tropfen des Öles gegen die metallene Unterlage bildet.⁴⁾ Siehe früheres Zitat.