

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

66. Jahrgang · Nr. 19 · Seite 581–624 · 7. Oktober 1954

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Valenztheoretische Begriffe^{*)}

Von Prof. Dr.-Ing. F. SEEL

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Im Anschluß an eine vorangegangene Diskussion mit der Mehrzahl der deutschsprachigen Hochschullehrer für Chemie und hervorragenden Vertretern der chemischen Technik wird ein folgerichtiges und in sich widerspruchsfreies System von valenztheoretischen Begriffen entwickelt.

Vorbemerkung. Da die für Unterricht und Forschung wichtigen valenztheoretischen Begriffsbildungen wie „Wertigkeit“, „Bindigkeit“ usw. nicht überall in Deutschland in der gleichen Weise benutzt werden, wodurch bei den Studierenden eine gewisse Unsicherheit und Mißverständnisse entstehen, hat Prof. F. Seel dankenswerterweise versucht, Vorschläge auszuarbeiten, damit diese Begriffe in Deutschland in einheitlicher Weise benutzt werden. Diese Vorschläge sind erstmalig in der Zeitschrift für Naturforschung¹⁾ veröffentlicht worden. Seitdem hat über diese Fragen eine lebhaft diskutierte Diskussion eingesetzt. Sowohl auf mehreren Dozenten-Tagungen als auch in einer besonderen Sitzung des Nomenklaturausschusses der Anorganischen Chemie (Vorsitzender Prof. Dr. H. Remy) unter Teilnahme einer Reihe von Vertretern der Organischen und Physikalischen Chemie sind diese Vorschläge eingehend diskutiert worden. Das schließlich erreichte Ergebnis ist den deutschen Hochschullehrern durch Rundschreiben mitgeteilt worden und hat in seinen Grundzügen allgemein Zustimmung gefunden. Nur in sprachlicher Beziehung wurde von einigen befragten Kollegen zum Ausdruck gebracht, daß die Wortbildungen „bindig“ und „Bindigkeit“ anfechtbar seien und durch bessere ersetzt werden sollten. Dieser Einwand besteht zweifellos zu Recht, aber solange es nicht gelingt, einen sprachlich besseren Ausdruck zu finden, wird man diese Bezeichnungen vorläufig beibehalten müssen.

Im Nachstehenden hat Prof. Seel die Vorschläge in der allgemein angenommenen Form noch einmal zusammengestellt und durch Beispiele erläutert, so daß sie wohl ohne weiteres verständlich sein dürften.

Es wäre zu begrüßen, wenn im Unterricht und in der deutschen Lehrbuchliteratur nun in Zukunft nach den hier angegebenen Richtlinien verfahren würde.

Die angegebenen Bezeichnungen haben zudem den Vorteil, daß sie dem Gebrauch in den meisten außerdeutschen Ländern entsprechen und daß sie insbesondere ohne Schwierigkeit in andere Sprachen übersetzt werden können.

Zum Schluß darf wohl Prof. Seel für seine Bemühungen zu einer Klärung dieser Fragen der herzliche Dank aller Kollegen ausgesprochen werden.

Prof. Dr. Dr. h. c. W. Klemm

„Wertigkeit“ ist ein Begriff, welcher jedem Chemiker geläufig ist, und mit welchem jeder bestimmte Vorstellungen verknüpft²⁾. Man spricht von vierwertigem Kohlenstoff und von vierwertigem Thorium und meint damit auf der einen Seite, daß vom Kohlenstoff vier Atombindungen ausgehen und andererseits, daß Thorium vierfach geladene Kationen bildet; man nennt den Kohlenstoff in der C_2Cl_6 -Molekel vierwertig, das Aluminium in der Al_2Cl_6 -Molekel dreiwertig; der Phosphor der phosphorigen Säure wird gleich gar von dem einen als dreiwertig, von dem anderen als fünfwertig bezeichnet

und lange ist darüber diskutiert worden, ob der Stickstoff in den Ammonium-Verbindungen als drei- oder fünfwertig zu betrachten sei. Der „fertige“ Chemiker ist sich dieser Schwächen des Wertigkeitsbegriffes wohl kaum noch bewußt; er neigt dazu, das was er „gelernt“ hat, als Erkenntnis a priori zu betrachten. Jeder, der mit dem Unterricht zu tun hat, wird es jedoch als sehr störend empfinden, daß der Begriff „Wertigkeit“ im Laufe der Entwicklung der theoretischen Chemie seine Eindeutigkeit und Klarheit verloren hat.

Im Unterricht ist es unbedingt notwendig, auf klaren und eindeutigen Begriffen aufzubauen. Ebenso wäre es im Interesse der Literatur — insbesondere der Lehrbücher — sehr erfreulich, wenn man sich auf ein einheitliches und in sich widerspruchsfreies Begriffssystem einigen würde.

Zweifellos ist es nicht ganz einfach, ein derartiges Begriffssystem aufzufinden; denn die Bedingungen, welche es erfüllen muß, sind ebenso vielfältig wie streng: 1. Es muß der historischen Entwicklung Rechnung getragen werden. 2. Die ältere Terminologie muß verständlich bleiben. 3. Deshalb dürfen auch keine neuen Vokabeln eingeführt werden. 4. Die Vokabeln sollen die Begriffe ohne weitere Zusätze erklären. 5. Die Begriffe müssen vollkommen eindeutig sein, d. h. sie dürfen nicht im Verlaufe des Unterrichts revisionsbedürftig werden. 6. Die Begriffe müssen möglichst hypothesenfrei bzw. mit einem Minimum an theoretischen Vorstellungen einführbar sein. 7. Das Begriffssystem muß sich folgerichtig in eine induktive Unterrichtsweise einbauen lassen. 8. Die eingeführten Begriffsbildungen müssen eine individuelle Unterrichtsführung ermöglichen. Der Fortschritt darf durch ein zu starres Schema nicht gehemmt werden. 9. Die Vokabeln sollen in fremde Sprachen übersetzbar bzw. Übersetzungen fremdsprachiger Begriffe sein, sofern sie in der fremdsprachigen Literatur bereits weitgehender eingebürgert sind als in der deutschen.

Nachfolgend wird ein System von Begriffen entwickelt, welches seine Entstehung einer früheren Publikation des Verfassers¹⁾ und einer hieran anschließenden Diskussion mit zahlreichen Fachkollegen verdankt. Die Begriffe sind so geordnet, wie sie sich folgerichtig ergeben, und wie sie, dem Ausbildungsgrad des Studierenden entsprechend, in den Unterricht eingeführt werden sollen. In den Überschriften sind neben den deutschen auch die englischen Bezeichnungen der Begriffe angeführt.

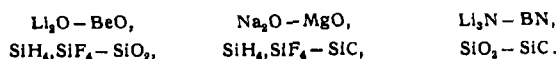
^{*)} Separata (Preis DM 1.—) bei Verlag Chemie zu beziehen!

¹⁾ F. Seel, Z. Naturforsch. 7b, 482 [1952].

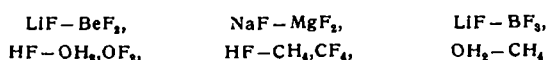
²⁾ Als gleichbedeutend mit „Wertigkeit“ ist das aus dem Lateinischen (valere = wert sein) abgeleitete Wort „Valenz“ zu betrachten.

1. Stöchiometrische Wertigkeit (stoichiometric valence)

Der Begriff der „stöchiometrischen Wertigkeit“ eines Elementes läßt sich hypothesenfrei durch Betrachtung in zweckmäßiger Weise zusammengestellter Paare stöchiometrisch zusammengesetzter^{a)} binärer Verbindungen ableiten. Beschränkt man sich auf Verbindungen des Wasserstoffs und der Elemente der beiden Achterperioden, so sind solche Paare:



Man erkennt hieraus, daß ein Atom Beryllium oder Magnesium zwei Atome Lithium oder Natrium, ein Bor-Atom drei Lithium-Atome, ein Sauerstoffatom zwei Wasserstoff- oder Fluoratom und ein Kohlenstoffatom vier Wasserstoff- bzw. Fluoratom oder zwei Sauerstoffatome „ersetzen“ kann. Die Paare



zeigen, daß Beryllium- und Magnesium-Atome sich mit der doppelten Anzahl von Atomen „verbinden“ können wie die gleiche Anzahl von Lithium- oder Natrium-Atomen, Boratome können dreimal so viele Atome wie Lithium-Atome, Sauerstoffatome doppelt so viele Atome binden wie Wasserstoff- oder Fluor-Atome, und Kohlenstoffatome können viermal so viele Atome binden wie Wasserstoff- oder Fluor-Atome bzw. doppelt so viele wie Sauerstoffatome. Jedem Element kann in einer von ihm gebildeten binären Verbindung ein Zahlwert zugeteilt werden, welcher als seine „stöchiometrische Wertigkeit“ bezeichnet werden soll, weil er sich aus der Betrachtung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindung ergibt. Man findet die Wertigkeit eines Elementes in einer binären Verbindung, wenn man sich überlegt, wieviele Atome eines als einwertig erkannten Elementes ein Atom des betrachteten Elementes zu ersetzen oder zu binden vermag. (Als stets einwertig erkennt man diejenigen Elemente, welche keine Verbindungen mit den Substanzformeln^{d)} EX_2 , EX_3 , EX_4 , ... bilden. Stets einwertig sind hiernach Wasserstoff und Fluor.) Oftmals sind einem Element mehrere Wertigkeitszahlen zuzuordnen. Man kann in diesem Fall sagen: Das Element kommt in mehreren „Wertigkeitsstufen“ vor.

Es wird vorgeschlagen, die stöchiometrische Wertigkeit entsprechend ihrer Indizierung in anorganischen Stoffnamen mit römischen Ziffern zu bezeichnen: H_2O , Na_2O , NaCl , CaCl_2 , CH_4 , CCl_4 .

Betrachtet man Verbindungen aus zwei „mehrwertigen“ Elementen, wie z. B. B_2O_3 , Mg_3N_2 , CO_2 , Si_3N_4 , so sieht man, daß in der Substanzformel die Atome so indiziert sein müssen, daß sich die Wertigkeiten der Elemente „ausgleichen“. Hieraus ergibt sich der praktische Wert des Begriffes: Er gestattet es, die Zusammensetzung binärer Verbindungen zu verstehen bzw. vorauszusagen.

Eine andere — mit der ersten gleichwertige — Definition der stöchiometrischen Wertigkeit ergibt sich mit Hilfe des Begriffes des „Element-Äquivalentgewichtes“:

$$\text{Wertigkeit} = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Äquivalentgewicht}}$$

^{a)} „Stöchiometrisch zusammengesetzt“ sind Verbindungen, wenn auf sie die stöchiometrischen Gesetze zutreffen.

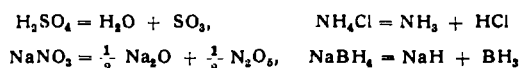
^{d)} Als „Substanzformel“ soll nach G. Schwarzenbach eine Formel bezeichnet werden, welche lediglich die stöchiometrische Zusammensetzung einer Verbindung angibt.

Diese Definition erfordert zunächst eine Festlegung des Begriffes „Äquivalentgewicht“. Das Äquivalentgewicht eines Elements ist (im Gegensatz zum Atomgewicht, welches in jeder „natürlichen“ Verbindung^{b)} dasselbe bleibt) im allgemeinen nur bezüglich einer bestimmten Gruppe von Verbindungen eindeutig definiert. Innerhalb einer solchen Gruppe geben die Äquivalentgewichte unmittelbar das Gewichtsverhältnis an, in welchem die Elemente in einer binären Verbindung enthalten sind. Aus praktischen Gründen sind die Äquivalentgewichte in der Weise normiert, daß sie nicht größer als die Atomgewichte werden. Man erhält sie, wenn man die Indizes einer Substanzformel ≤ 1 macht ($\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{NaO}_{1/2}$, $\text{MgF}_2 \rightarrow \text{Mg}_{1/2}\text{F}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_{1/2}\text{O}_{3/2}$). Auf diese Weise ergibt sich die Beziehung

$$\text{Äquivalentgewicht} = \frac{\text{Atomgewicht}}{n} \quad ^c),$$

in welcher n die stöchiometrische Wertigkeit ist.

Auf Verbindungen, welche mehr als zwei Elemente enthalten, läßt sich der Begriff der stöchiometrischen Wertigkeit nur dann hypothesenfrei anwenden, wenn sie sich additiv aus bekannten binären Verbindungen aufbauen lassen. Einige Beispiele für Verbindungen, bei welchen diese Voraussetzung zutrifft sind:



Voraussagen über die Zusammensetzung ternärer Verbindungen kann man damit aber nicht machen. (So läßt sich nicht begründen, warum es die Verbindungen $\text{NH}_4\text{Cl}_2 = \text{NH}_3 + 2 \text{HCl}$, $\text{Na}_4\text{SO}_6 = 2 \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3$ nicht gibt.) In beschränktem Ausmaße — aber im Grunde genommen nicht mehr hypothesenfrei — lassen sich jedoch Voraussagen machen, wenn man in sinnvoller Weise Atomgruppen zusammenfaßt. So sieht man aus den Substanzformeln NaOH , ClCH_3 , Na_2SO_4 , daß es sinnvoll ist, die OH - und die CH_3 -Gruppe als stöchiometrisch einwertig und die SO_4 -Gruppe als zweiwertig zu betrachten. Man versteht damit, daß es die Verbindungen $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, BrCH_3 , $\text{O}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gibt. Die zuerst gegebene Definition des Wertigkeitsbegriffes läßt sich damit folgendermaßen ergänzen:

Die stöchiometrische Wertigkeit gibt an, wieviele als einwertig erkannte Atome oder Atomgruppen ein Atom des betrachteten Elementes binden oder ersetzen kann.

Man darf nicht übersehen, daß der Begriff der stöchiometrischen Wertigkeit zu einer vollständigen Beschreibung des Stoffaufbaues nicht ausreicht; insbesondere sagt er nichts aus über die Natur der Kräfte, welche die „chemische Bindung“ bewirken — und das ist in gewisser Hinsicht ein Vorteil.

In den nächsten Abschnitten sollen zunächst noch Begriffe behandelt werden, welche sich aus einer sinnvollen Erweiterung des Wertigkeitsbegriffes ergeben.

2. Ionen-Wertigkeit (ionic valence)

In Anlehnung an die Definition Element-Wertigkeit = Atomgewicht/Element-Äquivalentgewicht läßt sich die Wertigkeit eines Ions durch

$$\text{Ionen-Wertigkeit} = \frac{\text{Ionen-Gewicht}}{\text{Ionen-Äquivalentgewicht}}$$

^{b)} Unter einer „natürlichen“ Verbindung soll eine Verbindung verstanden sein, welche die Isotope in der natürlichen Mischung enthält.

^{c)} Die Einheit des Äquivalentgewichtes ist also die Atomgewichtseinheit, d. h. $1/16$ des Durchschnittsgewichtes der Sauerstoffatome im natürlichen Isotopengemisch. Zahlenmäßig entsprechen sich das Äquivalentgewicht und das Gramm-Äquivalent (Val), welches in Gramm gemessen wird.

festlegen. Da das Äquivalentgewicht eines Ions durch den Quotienten Ionengewicht/Ladungszahl⁷⁾ bestimmt wird, ist die Ionenwertigkeit gleich der Ionenladungszahl. (Auf Grund dessen läßt sich die Ionenwertigkeit durch Bestimmung der Elektrizitätsmenge Q, welche zur Entladung eines „Gramm-Ions“ notwendig ist, experimentell bestimmen: $n = Q/F$.)

Es empfiehlt sich, die Ionenwertigkeit durch eine Zahl mit positivem oder negativem Vorzeichen zu charakterisieren und damit gleichzeitig anzugeben, ob es sich um ein Kation oder ein Anion handelt. Man spricht also von dem +2-wertigen Calcium-Ion, Ca^{2+} , dem +3-wertigen Eisen(III)-Ion, Fe^{3+} , dem -2-wertigen Schwefel-Ion, S^{2-} , usw. (In den Formeln soll die Ionenladung durch eine hochgestellte Zahl mit anschließendem (nicht vorangestellten) + oder - Zeichen angegeben werden. Der Begriff der Ionenwertigkeit kann auch auf „komplexe“ Ionen („Molekelionen“) ausgedehnt werden: Es ist bereits üblich, Elektrolyte durch Angabe der Wertigkeit ihrer Ionen zu charakterisieren. (So wird z. B. Na_2SO_4 als 1,2-wertiges Salz bezeichnet.)

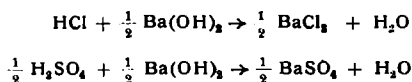
3. Ausdehnung des Wertigkeitsbegriffes auf Verbindungen

Schon lange bezeichnet man eine Gruppe von Kohlenstoff-Verbindungen mit mehreren Hydroxyl-Gruppen in der Molekel als „mehrwertige“ Alkohole. Man hat hierbei offensichtlich daran gedacht, daß eine Molekel des mehrwertigen Alkohols mit mehreren Molekeln einer Säure verestert werden kann. Man sollte in entsprechender Weise den Wertigkeitsbegriff auch auf andere Verbindungsklassen ausdehnen, mit welchen man es häufig zu tun hat – insbesondere auf Säuren und Basen. Durch sinnvolle Erweiterung des Begriffes erhält man:

$$\text{Wertigkeit einer Verbindung} = \frac{\text{Formelgewicht}}{\text{Äquivalentgewicht}}$$

$$\text{bzw.} = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Äquivalentgewicht}}$$

Ebenso wie bei den Elementen ist auch bei Verbindungen das Äquivalentgewicht durchaus nicht immer eindeutig bestimmt. Im Falle der Elemente ergab sich das Äquivalentgewicht aus der Substanzformel, im Falle der Verbindungen erhält man es aus der chemischen Gleichung, welche der betrachteten Reaktion zugrunde liegt. Man findet die Äquivalentgewichte der an der Reaktion beteiligten Verbindungen, wenn man dafür sorgt, daß die Äquivalenzzahlen ≤ 1 werden. (Auch im Falle der Verbindungen sind also die Äquivalentgewichte nie größer als die Formelgewichte!) Beispiele für die Ermittlung von Äquivalentgewichten ergeben sich aus den nachfolgend formulierten Neutralisationsreaktionen:



Die Äquivalente von HCl , H_2SO_4 und Ba(OH)_2 sind demnach: HCl , $\text{H}_2\text{SO}_4/2$ und $\text{Ba(OH)}_2/2$. (Die Substanzformeln sind gleichzeitig Symbole für die g-Formelgewichte!) Es ist also z. B. die Wertigkeit einer Säure gleich der Zahl der Protonen, welche (bei der ins Auge gefaßten Reaktion) von der Säuremolekel abgegeben werden⁸⁾.

⁷⁾ Die Einheit der Ionenladung ist das elektrische Elementarquantum.

⁸⁾ Die Ausdehnung des Wertigkeitsbegriffes auf Säuren und Basen ermöglicht die Abschaffung der unschönen Bezeichnungen „... basische“ Säure und „... saurige“ Base! Für die Abschaffung dieser irreführenden Bezeichnungen ist immer wieder E. Weitz eingetreten.

In entsprechender Weise ergibt sich natürlich auch die Wertigkeit eines Oxydations- oder Reduktionsmittels. (Die Wertigkeit hängt auch in diesem Falle häufig von den Bedingungen ab, unter welchen die Reaktion verläuft!) $\text{Ce(SO}_4)_3$ ist ein Beispiel für ein 1-wertiges Oxydationsmittel, KMnO_4 ist in sauren Lösungen ein 5-wertiges, in neutralen und alkalischen Lösungen ein 3-wertiges Oxydationsmittel (vgl. den folgenden Abschnitt!).

Wertigkeit = Formelgewicht/Äquivalentgewicht ist die allgemeinste Definition des Wertigkeitsbegriffes. Er gründet sich in dieser Form völlig hypothesenfrei auf experimentell (analytisch) erschließbare Größen.

4. Oxydationszahl (oxidation number)

In der anorganischen Chemie hat sich zur Beschreibung der großen Klasse der Oxydations-Reduktions-Vorgänge (= Reaktionen, welche sich auf Elektronenübertragungen zurückführen lassen) der Begriff der Oxydationsstufe als äußerst wertvoll erwiesen. Die Oxydationsstufe eines Elementes in einer Verbindung ergibt sich, wenn man dieselbe nach bestimmten Regeln – d.h. unter Berücksichtigung der relativen Elektronenaffinitäten – in Atom-Ionen (unter Umständen auch in neutrale Atome) zerlegt. Naturgemäß ist die Oxydationsstufe durch eine Zahl mit Vorzeichen zu kennzeichnen. Diese Zahl soll in Anlehnung an die in amerikanischen Lehrbüchern bereits eingeführte Vokabel als „Oxydationszahl“ bezeichnet werden. (In Formeln soll dieselbe als arabische Ziffer mit Vorzeichen über das Element geschrieben werden.) Die Bestimmung der Oxydationsstufe wird durch die folgenden Regeln erleichtert:

Metalle und außerdem Bor und Silicium müssen positive Oxydationszahlen erhalten, Fluor besitzt stets die Oxydationszahl -1. In zweiter Linie erhält Wasserstoff die Oxydationszahl +1, dann in dritter Linie Sauerstoff die Oxydationszahl -2⁹⁾, schließlich folgen die übrigen Halogene bzw. Chalkogene mit den Oxydationszahlen -1 bzw. -2. Die Oxydationszahlen der restlichen Elemente einer Verbindung erhält man, wenn man beachtet, daß die Summe der Oxydationszahlen gleich der Ladung des Systems sein muß.

Einige Beispiele zur Erklärung des Begriffes sind nachfolgend zusammengestellt: $\overset{-2}{\text{S}}\text{H}_2$, $\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2$, $\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3^{2-}$, $\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_4^{2-}$, $\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3$, $\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_4^+$, $\overset{-1}{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}$, $\overset{+2}{\text{N}}\text{O}$, $\overset{+1}{\text{P}}\text{H}_2\text{O}_2$, $\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4^-$. In seltenen Fällen ist auch Metallen eine negative Oxydationszahl zuzuordnen: $\overset{+1}{\text{Li}}$, $\overset{-1}{\text{Re}}$, $\overset{-3}{\text{SbH}_3}$. Sind mehrere gleiche Atome in der Formel einer Verbindung enthalten, so kann gemittelt werden:

$\overset{0}{\text{O}_2}$, $\overset{2(+1)}{\text{Hg}_2^{2+}}$, $\overset{2(+3)}{\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_4}$, $\overset{2(+1)}{\text{N}_2\text{O}}$, $\overset{2(-1)}{\text{O}_2^{2-}}$, oder es können auch mehrere Atome zusammengefaßt werden: $\overset{-1}{\text{J}_3^-}$, $\overset{+10}{\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2}$, $\overset{-2}{\text{S}_3^{2-}}$, $\overset{-1}{\text{N}_3\text{H}}$. Im Falle von Atom-Ionen ist die Oxydationsstufe natürlich gleich der Ionen-Wertigkeit. Häufig ist auch die Oxydationszahl – wenn man vom Vorzeichen absieht – gleich der stöchiometrischen Wertigkeit.

Der praktische Wert der Oxydationszahl ist indes auf zwei Tatsachen begründet: 1. Man kann sie experimentell durch oxydimetrische Titration ermitteln. 2. Es ergibt sich aus der Änderung der Oxydationszahl eines Elementes im Verlaufe einer Oxydation bzw. Reduktion die „Wertigkeit“ des Oxydations- bzw. Reduktionsmittels. So ist das

⁹⁾ Es wäre unschön von einer Oxydations„stufe“ des Sauerstoffs zu sprechen! (In diesem Falle ist die Vokabel „Oxydationszahl“ wohl angebrachter. Sonst sind die Begriffe „Oxydationsstufe“ und „Oxydationszahl“ als gleichwertig zu betrachten. Der erste hat den Vorzug, die wörtliche Übersetzung der amerikanischen Wortbildung zu sein.)

g-Äquivalent von Kaliumpermanganat in sauren Lösungen $\frac{\text{KMnO}_4}{5}$, weil der Übergang $\text{MnO}_4^{+7} + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ stattfindet.

Bei der Festsetzung der „Ionen-Wertigkeit“ und der „Oxydationsstufe“ geht man von einem Grenzfall der chemischen Bindung aus, der „Ionenbindung“, welche dadurch zustandekommt, daß elektrisch geladene Atome oder Atomgruppen (Ionen) durch *Coulombsche* Anziehungskräfte zusammengehalten werden. Bei der Festlegung der Oxydationsstufe bleibt vollkommen unberücksichtigt, daß in vielen Fällen ein Übergang zwischen der Ionenbindung und der „Atombindung“ (= „Elektronenpaarbindung“) vorliegt. Diese Art der Zerlegung verliert deshalb umso mehr an Wirklichkeitsgehalt, je ähnlicher die Bindungspartner in bezug auf ihre Elektronenaffinität werden (Beispiele hierfür sind ClF , OF_2). Im Hinblick auf den Unterricht und die Ordnung des vorliegenden Materials erscheint jedoch eine gewisse Schematisierung unumgänglich.

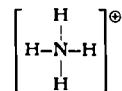
5. Koordinationszahl (coordination number)

Die bisher definierten „valenztheoretischen“ Begriffsbildungen ermöglichen bereits Aussagen über das reaktive Verhalten der chemischen Stoffe. (So kann man ja voraussagen, daß ein Element in eine höhere Wertigkeitsstufe oder eine höhere Oxydationsstufe übergehen kann, wenn es zunächst in einer niedrigeren Wertigkeits- bzw. Oxydationsstufe vorliegt, oder es kann auch das Umgekehrte der Fall sein.) Sie ermöglichen aber keine Aussagen über die „Struktur“ einer Verbindung. Hierzu sind zunächst Angaben über die Koordinierung der Atome notwendig. Unter der „Koordinationszahl“ soll die Zahl der Atome verstanden werden, welche sich in unmittelbarer Nachbarschaft des betrachteten Atomes befinden. So ist z. B. das Schwefel-Atom des SO_4^{2-} -Ions koordinativ „vier-zählige“¹⁰⁾; die Koordinationszahl der Natrium-Atome in bezug auf Chlor-Atome im NaCl -Gitter ist 6. Die Koordinationszahlen kommen zum Ausdruck in den „Koordinationsformeln“ und den „Struktursubstanzformeln“¹¹⁾. So ist z. B. die Koordinationsformel für das Thiosulfat-Ion $\left[\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{S} \text{---} \text{S} \text{---} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right]^{2-}$, die Struktursubstanzformel von Natriumchlorid $\text{NaCl}_{6/6}\text{G}^{12)}$. Der Begriff der Koordinationszahl ist hypothesenfrei.

6. Bindungs-Wertigkeit (covalence)

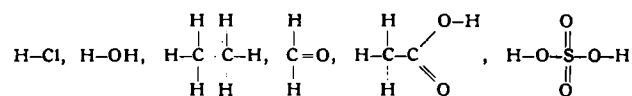
Von den bisher abgeleiteten Begriffen ermöglicht nur die Ionen-Wertigkeit Aussagen über die Natur der „chemischen Bindungen“, welche die Elemente zu Verbindungen zusammenfügen können. Zur Erklärung der Tatsache, daß durch eine chemische Bindung nicht nur entgegengesetzt geladene Ionen ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \{\text{NaCl}_{6/6}\}\text{G}$) sondern auch ungeladene Atome ($\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$), Atome und Ionen ($\text{H} + \text{O}^- \rightarrow \text{HO}^-$) und gleichartige Ionen ($\text{O}^- + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$, $\text{Hg}^+ + \text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$) aneinander gebunden werden können, benötigt man den Begriff der „Atombindung“¹³⁾. Die Zahl der Atombindungen, welche von einem Atom ausgehen, ist nicht immer identisch mit der Koordinationszahl: Es hat sich die Vorstellung sehr bewährt, daß in bestimmten Fällen zwei benachbarte Atome durch zwei

oder drei Atombindungen („Doppelbindung“, „Dreifachbindung“) miteinander verbunden werden. An dieser Stelle soll nicht erörtert werden, welche Gründe in einzelnen Fällen diese Annahme rechtfertigen; es soll lediglich herausgestellt werden, daß diese Hypothese die Einführung eines weiteren Begriffes notwendig macht: Die Zahl der Atombindungen, welche von einem Atom ausgehen, soll als dessen „Bindungs-Wertigkeit“ oder – verkürzt – „Bindigkeit“¹⁴⁾ bezeichnet werden. Das zugeordnete Adjektiv ist „bindig“. Man spricht also z. B. vom „vier-bindigen“ Stickstoff des Ammonium-Ions,

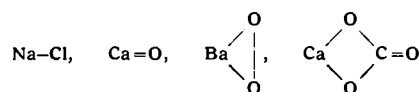


Es darf nicht übersehen werden, daß der Begriff der Bindungs-Wertigkeit nicht immer hypothesenfrei ist. Die Festlegung der Bindigkeit erfordert, daß im betrachteten Einzelfall experimentelle Kriterien zur Verfügung stehen, welche die Unterscheidung zwischen einer Ionenbindung und einer Atombindung, sowie zwischen einer „Einfach-“ und einer „Mehrfachbindung“ ermöglichen. Oft hat man es mit Übergängen zwischen den verschiedenen Bindungsarten zu tun; man kann in diesen Fällen nur von der Bindigkeit eines Atoms in dem als sinnvoll erkannten Modell sprechen¹⁵⁾. Diese Überlegungen spielen aber – wie bereits betont worden ist – im Hinblick auf die Notwendigkeit der Einführung des Begriffes keine Rolle.

Die Bindungs-Wertigkeit der Atome findet ihren sichtbaren Ausdruck in den „Valenzstrich-Formeln“, welche stets so geschrieben werden sollten, daß nur dort ein Valenzstrich steht, wo die Annahme einer Atombindung sinnvoll erscheint. Als sinnvoll können z. B. die folgenden Valenzstrichformeln betrachtet werden, welche in der gleichen Weise nach den Richtlinien der „unitarischen“ Valenzlehre – welche nicht zwischen den verschiedenen Bindungsarten unterschied – erhalten worden sind:



Nicht sinnvoll erscheinen nach unseren heutigen Vorstellungen jedoch Formeln wie



(Hier handelt es sich um Stoffe, welche nicht aus Molekeln, sondern aus Ionen aufgebaut sind!)

7. Formale Ladung (formal charge)

Versucht man, von der Molekelformel der Essigsäure ausgehend, eine sinnvolle Valenzstrichformel für das Acetat-Ion abzuleiten, so ist man gezwungen, das eine

¹⁴⁾ Die Vokabeln „Bindungs-Wertigkeit“ und „Bindigkeit“ wurden im oben benützten Sinne erstmals von *B. Eistert* gebraucht; vgl. *B. Eistert: Tautomerie und Mesomerie*, 1938.

¹⁵⁾ Als Beispiel kann hier das SO_4^{2-} -Ion genannt werden, in welchem

der Schwefel als 6-bindig betrachtet werden kann $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-}$

weil die tatsächlichen Bindungsverhältnisse durch die beiden

Formeln $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O}-\text{S}-\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-}$ (4-bindiger Schwefel) und $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \end{array} \right]^{2-}$

(8-bindiger Schwefel) eingrenzend beschrieben werden müßten,

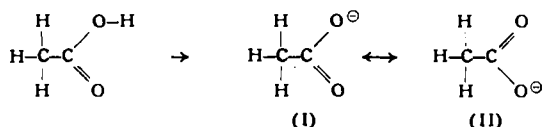
¹⁰⁾ Zur Vermeidung von Mißverständnissen sollte hier die Vokabel „...wertig“ vermieden werden.

¹¹⁾ Die Struktursubstanzformeln wurden von *Niggli* entwickelt. Vgl. z. B. *G. Schwarzenbach, Allgemeine und anorganische Chemie*, 4. Aufl., S. 62 [1950].

¹²⁾ Der Zeiger 6/6 (= 11) bedeutet, daß ein Na-Atom von sechs Cl-Atomen und ein Cl-Atom von sechs Na-Atomen umgeben ist. Das G deutet an, daß der Atomverband gitterartig ist.

¹³⁾ Die Bezeichnung „Atombindung“ geht auf *C. A. Knorr jr.* zurück, *Z. anorg. allg. Chem.* 129, 113 [1923].

der beiden Sauerstoffatome „einbindig“ zu machen und ihm eine Ladung zuzuteilen:



In der so erhaltenen Formel (I) kommt nicht zum Ausdruck, daß die beiden Sauerstoffatome des Acetat-Ions in der gleichen Weise gebunden sind. Um mit einfachen Mitteln die tatsächlichen Verhältnisse beschreiben zu können, müssen wir noch die zweite mögliche Valenzstrichformel heranziehen und die zusätzliche Aussage machen, daß die Bindungsverhältnisse im Acetat-Ion einem Zustand entsprechen, der zwischen den durch die beiden Formeln charakterisierten Bindungszuständen („Grenzzuständen“) liegt. (Man spricht in derartigen Fällen von „Mesomerie“.) Auch die Ladung verteilt sich gleichmäßig auf die beiden Sauerstoffatome; die in den Einzelformeln angegebenen Ladungen sind deshalb nur formale Ladungen. Auch in anderen Fällen ist die Zweckmäßigkeit des Begriffs der „formalen Ladung“ leicht einzusehen. Da Stickstoff höchstens vierbindig sein kann, kommen z. B. für die Aminoxyde nur Valenzstrich-

formeln der Art $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{R})-\text{O}^{\ominus}$ in Frage. Aus der Betrachtung

des Acetat-Ions wissen wir, daß einbindigem Sauerstoff die formale Ladung -1 zugeteilt werden muß, infolgedessen muß das Stickstoffatom die formale Ladung $+1$ erhalten — so wie tatsächlich in allen Verbindungen mit vierbindigem

Stickstoff (vgl. $\text{H}-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{H})-\text{H}$). Auch hier handelt es sich nicht

um wirkliche, sondern um formale Ladungen, da sich die Elektronen, welche die vier vom Stickstoff ausgehenden Atombindungen bewirken, nicht gleichmäßig zwischen den benachbarten Atompaaren aufteilen. In Konstitutionsformeln sollen Ladungen — auch die formalen Ladungen — durch die Symbole \oplus und \ominus gekennzeichnet werden.

Merkwürdigerweise verhält man sich bisher in Deutschland gegenüber dem Begriff der formalen Ladung, welcher in die amerikanische Literatur längst eingegangen ist, sehr „reserviert“ — obwohl man andererseits den ebenso „formalen“ Begriff der „semipolaren“ Doppelbindung (wohl um die klassischen Valenzstrichformeln zu „retten“) eingeführt hat, welcher doch die Begriffsbildung der „formalen Ladung“ voraussetzt!

Die Einführung des Begriffes der „formalen Ladung“ eines Atoms im Molekelverband“ ermöglicht eine rasche und elegante Formulierung von Valenzstrichformeln, welche die Verteilung der Atombindungen innerhalb der Molekel wiedergeben. Das Prinzip des Verfahrens beruht darauf, daß in den Formeln maximaler Bindungszahl¹⁶⁾ im allgemeinen einer bestimmten Bindungswertigkeit eine bestimmte formale Ladung entspricht. (Bei Radikalen ist die „freie“ Bindungswertigkeit mitzuzählen. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet lediglich Kohlenstoff, welcher im — seltenen — dreibindigen Zustand die formale Ladung $+1$ und -1 haben kann). Aus der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Zusammenhänge zwischen der Bindungswertigkeit und der Formal-Ladung der Atome der Elemente der beiden Achterperioden zu ersehen.

Bei den Atomen der ersten Achterperiode läßt sich der Zusammenhang zwischen Bindigkeit und Formalladung nach der „Hydrid-Regel“ leicht merken: Die Formal-Ladung der Atome im Molekelverband ist hier gleich der Ladung des Hydrides oder Hydrid-Ions, in welchem das Atom die gleiche Bindungswertigkeit besitzt. So ist z. B. die Formal-Ladung des zweibindigen Sauerstoffs Null, weil das zugehörige Hydrid OH_2 ungeladen ist; die Formal-Ladung des dreibindigen Sauerstoffs ist $+1$, weil das zugehörige Hydrid das einwertige Kation OH_3^+ ist,

¹⁶⁾ Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in einer Molekel sind in erster Linie die Formeln mit maximaler Bindungszahl und geringster Anzahl von Formal-Ladungen heranzuziehen.

Atom	Bindigkeit							Atom
	1	2	3	4	5	6	7	
Li	0							Na
Be		0						Mg
B			0	-1				Al
C			(± 1)	0				Si
N		-1	0	+1	0			P
O	-1	0	+1	0		0		S
F	0		0		0		0	Cl

Tabelle 1

Zusammenhang zwischen der Bindigkeit und der formalen Ladung der Atome der beiden Achterperioden. (Die Angaben rechts von der gestrichelten Linie gelten nur für die zweite Achterperiode)

usw. Man erhält schließlich durch einfaches Ausprobieren die Valenzstrichformeln einer Molekel oder eines Molekel-Ions, wenn man beachtet, daß die Summe der Formal-Ladung gleich der Ladung des gesamten Komplexes sein muß. Bei der Aufstellung der Valenzstrichformeln sind gewisse Regeln zu beachten, wie z. B. die „Regel der maximalen Bindigkeit“, welche besagt, daß in der ersten Achterperiode die Bindungswertigkeit nicht größer als vier sein kann. (In der Sprache der Elektronentheorie ist dies die „Oktettregel“, welche oft auch auf die Atome der zweiten Achterperiode ausgedehnt wird.) Häufig erscheinen für eine Molekel mehrere Valenzstrichformeln möglich. In diesem Fall ist die Molekel durch die Gesamtzahl dieser Formeln zu beschreiben („Mesomerie“).

Aus einer gewählten Valenzstrichformel läßt sich auf die Formal-Ladungen der Atome rückschließen: Sie entsprechen den Ladungszahlen der Teilchen, welche entstehen, wenn man die Atombindungen „homolytisch“ trennt, d. h. die Elektronen jeder Atombindung gleichmäßig auf die Bindungspartner verteilt. (Bei der Ermittlung der „Oxydationszahl“ werden die Bindungen „heterolytisch“ aufgespalten, d. h. in der Weise, daß die Valenzelektronen dem elektronegativeren Atom zugeteilt werden.)

8. Anwendung der Begriffsbildungen

Die Oxydationszahl und die Bindungswertigkeit sind oft zahlenmäßig mit der stöchiometrischen Wertigkeit. So ist der Schwefel in der Schwefelsäure „stöchiometrisch“ 6-wertig ($\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$), er besitzt die Oxydationsstufe $+6$ ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{S}^{6+} + 4\text{O}^{2-}$) und es ist auch sinnvoll, ihm die Bindungswertigkeit

6 zuzuteilen ($\text{H}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{O}-\text{H}$); der Kohlenstoff ist fast stets

„vierbindig“, so wie er in seinen einfachen binären Verbindungen (CH_4 , CCl_4 , CO_2) stöchiometrisch vierwertig ist. Auf der Tatsache, daß Entsprechendes auch bei vielen anderen Verbindungen gilt, beruht letzten Endes die Leistungsfähigkeit, welche bereits die klassische, unitarische Valenzlehre auszeichnete. (So beruht z. B. auf dem Umstand, daß beim Kohlenstoff die „stöchiometrische“ Wertigkeit gleich der „Bindungs“-Wertigkeit gesetzt werden konnte, der Erfolg der klassischen organischen Strukturlehre!) In allen den Fällen, in welchen die Bindungswertigkeit gleich der stöchiometrischen Wertigkeit oder die Oxydationszahl¹⁷⁾ gleich der stöchiometrischen Wertigkeit gesetzt werden kann, erscheint es als tragbar, wenn zur Kennzeichnung der Bindungswertigkeit oder der Oxydationsstufe die Vokabel „wertig“ verwandt wird. (Man spricht damit gewissermaßen die Sprache der klassischen Valenzlehre!)

Untragbar ist diese Vereinfachung jedoch, wenn die Oxydationszahl oder die Bindigkeit nicht gleich der stöchiometrischen Wertigkeit ist. So kann man den Kohlenstoff der Oxalsäure natürlich nicht als 3-wertig bezeichnen, wenn man die (durch Titration leicht bestimm-

¹⁷⁾ Von der Ladung ist hierbei abgesehen!

bare) Oxydationsstufe +3 kennzeichnen will. (Man muß dann sagen: Kohlenstoff besitzt in der Oxalsäure die Oxydationsstufe +3.) Es ist selbstverständlich nicht angängig, den Stickstoff des Ammonium-Ions, NH_4^+ , als vierwertig zu bezeichnen. (Er ist vierbindig!) Schließlich sei noch ein drittes Beispiel angeführt: In der Hydroxylamin-Molekel, $\text{H}-\text{N}(\text{H})-\text{O}-\text{H}$, ist Stickstoff dreibindig

und er besitzt hierin die Oxydationszahl -1 ($\text{NH}_2\text{OH} = \text{N} + 3\text{H} + \text{O}^{2-}$). Der Begriff der stöchiometrischen Wertigkeit verliert hier an Bedeutung — so, wie in allen anderen Fällen, in welchen der Begriff der Bindungs-Wertigkeit an Bedeutung gewinnt.

Wünschenswert ist es natürlich, daß in möglichst allen Fällen exakte Begriffsbildungen gebraucht werden. So sollte konsequent der Begriff Bindungs-Wertigkeit (oder „Bindigkeit“) von den Begriffen stöchiometrische Wertigkeit, Ionen-Wertigkeit und Oxydationszahl getrennt werden, indem man zur Kennzeichnung der Atombindungszahl nur noch die Vokabel „bindig“ benützt. (Allerdings müßte sich der Organiker dann zu dem „vierbindigen Kohlenstoff“ bekennen!)

Die voransiehende Präzisierung der wichtigsten valenztheoretischen Begriffsbildungen wäre dem Verfasser nicht möglich gewesen ohne die Mithilfe zahlreicher Kollegen, welche sich in dankenswerter Weise an der eingangs erwähnten Diskussion beteiligt haben. Es sind dies die Herren: F. Arndt, W. Awe, H. Brederick, H. Bode, G. Brauer, H. Braune, G. Briegleb, R. Criegee, P. Ehrlich, B. Eistert, F. G. Fischer, Werner Fischer, K. Freudenberg, R. Geyer, St. Goldschmidt, B. Helferich, H. Hellmann, W. Hieber, U. Hofmann, W. Jost, W. Kern, W. Klemm, H. W. Kohlschütter, G. Kortüm,

H. Kroepelin, E. Kuss, A. Lissner, R. Lorenz, A. Meuwesen, F. Micheel, O. Neunhöffer, F. Patat, H. Remy, W. Reppe, G. Rienäcker, G. Scheibe, H. Schlubach, G. Schmid, C. Schöpf, G. M. Schwab, K. Schwabe, R. Schwarz, G. Schwarzenbach, W. Theilacker, E. Thilo, U. Wannagat, E. Wiberg, K. Wintersberger und G. Wittig.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. Klemm, der die Diskussion angeregt und als Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker wiederholt die Hilfsmittel der GDCh in den Dienst der Sache gestellt hat, sowie Herrn Prof. Dr. W. Hieber, welcher mir in München durch Vorlesung und Diskussionen wertvolle Anregungen gab und mir in seinem Institut den Beginn von Experimentalarbeiten ermöglichte, welche mich die praktische Bedeutung sauberer theoretischer Begriffsbildungen frühzeitig erkennen ließen.

Herrn Prof. Dr. B. Eistert — der sich wohl am eifrigsten für die Einführung klarer valenztheoretischer Begriffe eingesetzt hat — danke ich dafür, daß er mir Einblick in den Entwurf einer gemeinsam mit F. Arndt geplanten Monographie „Die Grundlagen der chemischen Theorie der Atombeziehungen“ und einen Schriftwechsel mit den Herren F. Arndt und G. Schwarzenbach gegeben hat, welcher anläßlich einer bereits in den Jahren 1943/44 geführten valenztheoretischen Diskussion entstanden ist.

Vielleicht wird der eine oder andere Diskussionspartner die Berücksichtigung eines Vorschlages vermissen, welcher ihm wichtig erschien, oder einer Formulierung nicht vorbehaltlos zustimmen. In diesem Falle muß der Verfasser zu seiner Entlastung erwähnen, daß ein System von Begriffsbildungen aufgestellt werden mußte, welches der Mehrzahl der Diskussionspartner annehmbar erscheinen mußte.

Eingeg. am 22. Juni 1954 [A 599]

Die Wirkung von Amino-polyessigsäuren und der Austauschform auf die Trennung von Ceriterden

Von Prof. Dr. L. HOLLECK und Dipl.-Chem. L. HARTINGER

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule in Bamberg

Die Abhängigkeit der Trennung von Ceriterden in Austauschersäulen vom komplexbildenden Elutionsmittel und von der Art der Austauscherkationen wird untersucht. Bei Amino-tetraessigsäuren steigt die Trennwirkung in der Reihenfolge: Äthylendiamin-tetraessigsäure, o-Cyclohexan-diamino-tetraessigsäure, $\beta\beta'$ -Diaminoäthyläther-tetraessigsäure und Äthylenglykol-bis- β -aminoäthyläther-tetraessigsäure. Dies wird bei konstantem p_{H} -Wert auf die sinkende Komplexitätskonstante und deren Abstufung in der Seltenen Erden-Reihe sowie auf die für die einzelnen Komplexbildner differierende p_{H} -Abhängigkeit zurückgeführt. Die besten Trenneffekte zeigt Äthylenglykol-bis- β -aminoäthyläther-tetraessigsäure bei p_{H} 6,75. Der Nalcite HCR-Austauscher ergibt in der NH_4 -Form gegenüber der H-Form nicht nur einen sofortigen Durchbruch, sondern auch ein beachtliches Trennergebnis. Unterschiede in der Wirkung bei der Na-, K- und NH_4 -Form einerseits und der Ca-Form andererseits werden erklärt.

Wie Tompkins, Spedding, Boyd und Mitarbeiter u. a.¹⁾, sowie Fitch und Russell²⁾ zeigten, ist die Trennung Seltener Erden mit Hilfe von Kationenaustauschern und einer komplexbildenden Säure die z. Zt. beste Methode, um reine Seltene Erden präparativ zu gewinnen. Die Affinität zum Austauscher fällt, die Festigkeit der Komplexe steigt mit dem Absinken der Ionenradien der Seltenen Erden, so daß bei einmaligem Durchlauf eine gute Anreicherung — bei Wahl günstiger Bedingungen auch eine Trennung — erreicht wird.

¹⁾ Zusammenfassende Arbeiten bis 1947: R. Lindner, Z. Naturforsch. 3b, 219 [1948]; R. Bock, diese Ztschr. 62, 375 [1950].
²⁾ F. T. Fitch u. D. S. Russel, Analytic. Chem. 23, 1469 [1951].

Amino-polyessigsäuren als Elutionsmittel

Anstelle der üblichen Citronensäure zogen wir für unsere Untersuchungen folgende Komplexbildner heran: Äthylendiamin-tetraessigsäure, o-Cyclohexandiamino-tetraessigsäure, $\beta\beta'$ -Diaminoäthyläther-tetraessigsäure und Äthylenglykol-bis- β -aminoäthyläther-tetraessigsäure, außerdem auch Nitrilotriessigsäure, die auch von Fitch und Russell²⁾ schon verwendet wurde. Bei den ersten vier Komplexbildnern verbesserten sich die Trennungen in der Reihenfolge der Aufzählung bei jeweils gleichem p_{H} -Wert des komplexbildenden Elutionsmittels. Dies ist bedingt durch das Absinken der