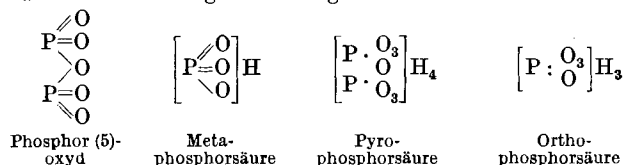


## Phosphor.

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  $\left[ \begin{array}{c} \text{P} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH}_2 \end{array} \right]$  leitet sich vom einwertigen, die phosphorige Säure  $\left[ \begin{array}{c} \text{P} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H}_3 \end{array} \right]$  und  $\left[ \begin{array}{c} \text{P} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \right]$  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 Sauerstoffatom in dem Pentoxyd und dem durch Nebenbindungen gehaltenen Wassermolekül 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  $\text{BH}$ ,  $\text{BH}_2$  und  $\text{BH}_3$  für sich nicht beständig sind, sondern sich vereinigen zu Verbindungen wie Diboran  $\text{BH}_3 \cdot \text{BH}_3$ , Tetraboran  $\text{BH}_3 \cdot \text{BH}_2 \cdot \text{BH}_2 \cdot \text{BH}_3$  usw. Durchgängig bemerkt 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  $\left[ \begin{array}{c} \text{B} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \right] \text{H}$  verwandelt, die erst in der Glühhitze Wasser abspaltet und Bortrioxyd zurückbildet. Die Metaborsäure betätigt Nebenvalenzen, indem sie Wasser anlagert und dabei Orthoborsäure  $\left[ \begin{array}{c} \text{B} \\ \diagup \text{O}_2 \\ \diagdown \text{OH}_2 \end{array} \right] \text{H}$  bildet, oder indem sie mit Bortrioxyd zu komplexen Borsäuren zusammentritt. Das Borfluorid,  $\text{BF}_3$ , vereinigt sich mit Fluorwasserstoff zu Fluorborsäure  $\left[ \begin{array}{c} \text{B} \\ \diagup \text{F}_3 \\ \diagdown \text{F} \end{array} \right] \text{H}$ .

## 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 Element 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.]

## Oberflächenspannungen 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 „Oberflächenspannungen auf dem Ölgebiete“ wies ich darauf hin<sup>1)</sup>, daß v. Dallwitz-Wegener in seiner letzten Publikation über Kapillaritätsprüfungen bei Schmierölen<sup>2)</sup>, 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 gründe. Von seiten eines Mitarbeiters werde 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 19,07 bei 0,4 mm Spaltbreite und den daraus berechneten Randwinkel  $32^\circ 50'$  gründe. 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 berechne sich die sog. Repulzahl  $A = \alpha - \beta^3$ ) zu 0,658, was wieder ein „gutes Mittelöl“ bezüglich der Schmierergiebigkeit ankündigt, während Mineralöle gewöhnlich kleinere, d. h. bessere Werte von  $A$  geben.“

Mir waren die entgegengesetzten 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 selbständigen Platz in der Gesamtbeurteilung 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 subtileren 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 bedenken, 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  $\alpha$  bedeutend höher liegt, als die von Grunmach und Bein<sup>4)</sup> für oleinreiche, dem dem Knochenöl physikalisch gleichzustellende Öle (Olivenöl und Mandelöl) und von mir für Olein und Knochenöl gefundene Werte von  $\alpha$  (3,30—3,40 und 3,18—3,29). Überhaupt liegen alle Werte für  $\alpha$  auch bei anderen Schmierölen, die v. Dallwitz-Wegener und mein Mitarbeiter Dr. Meyerheim nach der von ersterem benutzten Methode von Prokter-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)  $\beta$  ist die sog. Lenardzahl und stellt die Oberflächenspannung  $\beta = \alpha \cdot \cos \theta$  dar, in der  $\theta$  den Randwinkel bedeutet, den ein Tropfen des Öles gegen die metallene Unterlage bildet.

4) Siehe früheres Zitat.