

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 313–320

Aufsatzteil

21. Dezember 1920

## Ergebnisse und Aufgaben neuerer chemischer Valenzforschung.

Von WILHELM BILTZ.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Hannover 1920, in der allgemeinen Sitzung vom 11. September.)

(Eingeg. am 6.11.1920.)

Ein chemischer Historiker<sup>1)</sup> sagte, es sei merkwürdig, daß die klassische Lehre von der konstanten Valenz nicht aus einfachen Verbindungen der anorganischen Chemie, sondern aus den komplizierter zusammengesetzten organischen Stoffen erschlossen worden ist. Noch bemerkenswerter scheint mir, daß nicht Berzelius den Begriff schuf, der Forscher, der als Experimentator und Systematiker der berufenste dazu gewesen wäre. Wenn er es nicht tat, wenn nicht das umfassende Genie, sondern der Spezialist die Lehre von der konstanten Valenz begründete, so weist schon dies auf den nur begrenzten Wert jener Lehre hin, die in der Tat in der Kohlenstoffchemie eine Wahrheit zu wundervoller Fruchtbarkeit brachte, indem sie vor einer Welt ihr ferner liegender Tatsachen die Augen verschloß.

Adolf Werner war hier der Reformator. Sein Lebenswerk ging von dem bescheidenen Systematisierungsversuch für eine wenig beachtete Stoffklasse aus und führte zu einer beherrschenden Gesamtauffassung des Aufbaues der stofflichen Welt; es wurde abgeschlossen durch die Erhebung seines Prinzips zur völligen Sicherheit, durch die Entdeckung der optisch-aktiven anorganischen Verbindungen. Werner starb mit der Krönung seines Werkes, und wir treten sein Erbe an. Aber mit seiner Besitzergreifung, die eine Ausgestaltung seiner Lehre nach der messenden Seite fordert, tritt an die Chemie eine zweite Pflicht heran.

Unsere entwickeltere Schwesterwissenschaft, die Physik, hat der Chemie, deren Aufgabe in der Aufklärung der Konstitution der Moleküle eine Grenze gesetzt zu sein schien, die Erkenntnis von der Konstitution der Atome geschenkt. Heutzutage weiß die Physik mit vollständiger Sicherheit, daß das Atom ein System elektrischer Ladungen ist<sup>2)</sup>. Die Einheitlichkeit des Stofflichen ist damit bewiesen. Es ist nicht möglich, fernerhin anders Valenzchemie zu treiben, als auf dem Boden dieser grundlegenden Erkenntnis.

Unter Valenz hat man in der Chemie leider oftmals etwas sehr verschiedene verstanden und selbst in neuester Zeit, auch in vielen neuen Lehrbüchern ist eine bedauerliche Unsicherheit der Begriffsbildung auf diesem Gebiete festzustellen. Die Begriffe Wertigkeit, Affinität, chemische Kräfte werden, ohne daß der Autor sagt, was er eigentlich meint, nebeneinander gebraucht. Wir wollen unterscheiden zwischen Valenzzahl oder Wertigkeitszahl, Valenzarbeit oder Affinität und Valenzkraft<sup>3)</sup>.

Die Valenzzahl ist die zweckmäßig gewählte Proportionalitätskonstante des Gesetzes der multiplen Proportionen, also eine Zahl, die angibt, wieviel Atome durch ein anderes gebunden werden, keine Kraft; deswegen wird es gut sein, ausdrücklich nicht von Valenz schlechtthin, sondern von Valenzzahl zu sprechen.

Die Affinität ist nach v. Hoff die Arbeit, welche die Stoffe, deren Atomvalenzzahlen wir betrachten, bei ihrer Vereinigung maximal zu liefern vermögen. Ihre Einheit ist das Erg oder eine andere Arbeitseinheit. Hiermit wird es offenbar sinnwidrig, die „Valenz als Affinitätseinheit“ zu definieren; denn aus einer Anzahl Erg kann nicht eine Anzahl von Atomen werden. Wir bezeichnen zur stärkeren Hervorhebung dieses Unterschiedes die Affinität in diesem Zusammenhange als Valenzarbeit, die selbstverständlich ebenso wie die Valenzzahl auf eine passende Einheit zu beziehen ist.

Die der Valenzarbeit entsprechende Kraft ist die Valenzkraft.

Die Valenzzahl wird durch die Analyse gemessen, die Valenzarbeit nach den Hauptsätzen der Wärmelehre. Die Frage nach der Natur und erst recht nach der Messung der Valenzkraft war bis vor kurzem offen.

### Valenzzahlen.

Das beste neuere Beispiel von Valenzzahlen gibt eine Tabelle der Fluoride, die nach einem Werke von Herrn Ruff<sup>4)</sup> hergestellt

ist (Tabelle 1). Die höchsten Fluoride sind gewählt. Es ergibt sich die schönste Regelmäßigkeit der Valenzzahlen, ein Ansteigen: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 von links nach rechts, genau so, wie wir es alle gelernt haben, so wie es schematisch sich dem periodischen Systeme der Elemente einfügt und wie es A. B. E. g. seiner Valenzlehre zugrunde legte. Bemerkenswert sind, wie Herr Ruff hervorhebt, die unterschiedlichen Widerstände, die die Fluoride der thermischen Trennung, dem Schmelzen und Verdampfen entgegensezten. In der Tabelle sind die Fluoride unterstrichen, die unter 100° schmelzen, eine natürlich willkürliche Grenze; die übrigen schmelzen meist erst weit höher. Herr Kossel<sup>5)</sup> hat diese Unterschiede auf Grund der Raumgitterkonstitution der festen Fluoride erklärt. Die schwer

Tabelle 1.

LiF	BeF <sub>2</sub>	<u>BF<sub>3</sub></u>	<u>CF<sub>4</sub></u>	—	—	<u>F<sub>2</sub></u>
NaF	MgF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	<u>SiF<sub>4</sub></u>	<u>PF<sub>5</sub></u>	<u>SF<sub>6</sub></u>	—
KF	CaF <sub>2</sub>	—	TiF <sub>4</sub>	VF <sub>5</sub>	CrF <sub>3</sub>	MnF <sub>3</sub> FeF <sub>3</sub> CoF <sub>3</sub> NiF <sub>2</sub>
CuF <sub>2</sub>	ZnF <sub>2</sub>	—	GeF <sub>4</sub>	<u>AsF<sub>5</sub></u>	<u>SeF<sub>6</sub></u>	<u>BrF<sub>3</sub></u>
RbF	SrF <sub>2</sub>	—	ZrF <sub>4</sub>	<u>NbF<sub>5</sub></u>	<u>MoF<sub>6</sub></u>	—
AgF	CdF <sub>2</sub>	—	SnF <sub>4</sub>	<u>SbF<sub>5</sub></u>	<u>TeF<sub>6</sub></u>	<u>JF<sub>5</sub></u>
CsF	BaF <sub>2</sub>	—	CeF <sub>4</sub>	<u>TaF<sub>5</sub></u>	<u>WF<sub>6</sub></u>	<u>OsF<sub>8</sub></u>
—	HgF <sub>2</sub>	TlF	PbF <sub>2</sub>	BiF <sub>3</sub>	—	PtF <sub>4</sub>
			ThF <sub>4</sub>		<u>UF<sub>6</sub></u>	

schnielzbaren Fluoride haben niedrige Valenzzahlen, die Gitterpunkte sind teils durch Fluor-, teils durch Metallionen besetzt, wie im NaCl-Gitter; zur Trennung des Gitters, d. h. zum Schmelzen ist eine Lösung der gegenseitigen Verzahnung nötig. In den Gittern der höheren Fluoride sind die Gitterpunkte durch Metallionen besetzt, die von einer Hülle Fluor umgeben sind, d. h. von selbständigen Molekülen, deren Trennung voneinander leichter ist.

Es fragt sich nun, ob wir die Valenzzahlen gegenüber Fluor ohne weiteres verallgemeinern dürfen. Es scheint schwierig, lediglich auf Grund des Osmiumoktofluorids und des entsprechenden Oxyds der gesamten Eisen-, Palladium- und Platingruppe die Valenzzahl 8 zuzuschreiben; denn in Tausenden von Verbindungen sind sie nicht 8-wertig, sondern 2- und 3-wertig.

Von besonderer Bedeutung ist der Stickstoff, den die Schulechemie 5-wertig nennt. Es war ein oft bearbeitetes Problem, Verbindungen des Stickstoffs zu bereiten, in denen das Element gleichen Atomen gegenüber die Valenzzahl 5 zeigt. Eine Verbindung  $\text{NR}_5$  ist nicht bekannt. Herr Schlenk<sup>6)</sup> glückte es zwar, einen Stoff aufzufinden, der den gesuchten Bedingungen entsprechen schien, indem er Triphenylmethyl mit Tetramethylammonium zu  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_4$  vereinigte. Aber gerade dieser Erfolg ist höchst charakteristisch für die spezifische Unfähigkeit des Stickstoffs, gleiche Substituenten gegenüber mit der Valenzzahl 5 zu wirken; denn das Triphenyltetramethylammonium ist ein Ammoniumsalz der Triphenylmethyläure, der fünfte Substituent hat saure Eigenschaften, und so läßt sich selbst diese Verbindung der Wernerschen Anschauung einordnen, wonach der Stickstoff die Valenzzahl 3 besitzt, und die Ammoniumsalze Komplexverbindungen mit der Koordinationszahl 4 sind.

Gerade den bewundernswerten Untersuchungen Herrn Schlenks verdankt die Chemie die sichere Erkenntnis des sauren Charakters des Triphenylmethyls in seinen Metallverbindungen. Was die Untersuchungen des Kohlenstoffes mit der Valenzzahl 3 in diesen Verbindungen so besonders wertvoll macht, ist, daß der Weg, der zu ihnen führt, eine Dissoziation einer Verbindung mit 4-wertigem Kohlenstoff ist; Hexaphenyläthan spaltet sich von selbst in Triphenylmethyl. Die Verbindung mit 3-wertigem Kohlenstoff ist somit nicht das labile Spaltungsprodukt erzwungenen Molekulzustandes, sondern ein relativ beständiges Erzeugnis eines freiwillig verlaufenden Vorganges.

Dasselbe gilt für Stickstoff, wie die Arbeiten Herrn Wieland<sup>7)</sup> erwiesen haben. Wir kennen durch ihn organische Ab-

<sup>1)</sup> E. v. Meyer, Geschichte der Chemie. 2. Aufl. 277 [1895].  
<sup>2)</sup> Debye, Phys. Z. 21, 178 [1920].  
<sup>3)</sup> W. Biltz, Z. anorg. Chem. 89, 143 [1914].  
<sup>4)</sup> O. Ruff, Chemie des Fluors; vgl. Ber. 52, 1223 [1919].  
<sup>5)</sup> W. Kossel, Z. f. Phys. 1, 325 [1920]. Über entsprechende Beziehungen zwischen Konstitution der Halogenverbindungen und Leitfähigkeit werde ich demnächst berichten.  
<sup>6)</sup> W. Schlenk, J. Holtz, Ber. 49, 603 [1916].  
<sup>7)</sup> H. Wieland, Liebigs Ann. 381, 200 [1911]; H. Wieland, M. Offenbächer, Ber. 47, 2111 [1914].

kömplinge des Stickstoffs mit der Valenzzahl 2 und mit der Valenzzahl 4 in völliger Analogie mit den Oxyden NO und NO<sub>2</sub>, den Diphenylstickstoff und das Diphenylstickoxyd, das erstere ebenfalls ein Erzeugnis freiwilliger Spaltung von Tetraphenylhydrazin.

Die niedrigen Valenzzahlen wirken f a r b e g e n d, beim Kohlenstoff, wie beim Stickstoff, und geben so bedeutsame Beiträge an verhältnismäßig einfachen Stoffen zu einer Aufklärung der Farbeigenschaften höher molekularer Verbindungen, einer Aufgabe, der so zahlreiche Forscher sich gewidmet haben.

Dem 3-wertigen Stickstoff, aber auch dem 3-wertigen Mangan reicht sich das J o d mit der Valenzzahl 3 an, die neuerdings von Herrn F i c h t e r<sup>8)</sup> untersucht ist; ich nenne die Verbindung Jodperchlorat, J(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Das Jodperchlorat führt uns zu den Salzvalenzzahlen oder den Valenzzahlen gegenüber Elektrizität.

In reinster Form haben wir sie bei den G a s i o n e n. Das H e l i u m besitzt danach die Valenzzahl 2; denn es ist in den  $\alpha$ -Strahlen zweimal positiv aufgeladen; das Quecksilber die Valenzzahl 8; denn es ist in den Kanalstrahlen achtmal positiv aufgeladen. Es sind dies durch ungewöhnlich hohe Energiefuhren erzwungene Valenzzahlen. Aber auch in der präparativen Chemie haben wir vergleichbares. Die Einreihung der H e t e r o - und I s o p o l y s ä u r e n in das W e r n e r s c h e System durch die Herren M i o l a t i und R o s e n h e i m hat zu sehr merkwürdigen Basizitätszahlen geführt; die Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure ist danach sieben basisch; die Kieselwolframsäure acht basisch, die Borwolframsäure neun basisch. Die Darstellung von Guanidinsalzen aus der Reihe dieser Säuren durch Herrn R o s e n h e i m<sup>9)</sup> hat die Formeln bestätigt und man sieht, daß, wie beim Quecksilber a t o m, hier eine ungewöhnlich große Masse eine ungewöhnlich hohe Ladung zu tragen vermag, die die Wertigkeitszahl des Zentralatoms überschreitet. Derselbe Autor hat bei Molybdän- und Wolfracyanwasserstoffssäuren, H<sub>4</sub>[Wo(CN)<sub>8</sub>] Unterschiede zwischen der nach der Zusammensetzung des Moleküls zu erwartenden und der durch Oxydation ermittelten Valenzzahl des Zentralatoms erhalten, die indessen noch weiterer Aufklärung bedürfen<sup>10)</sup>.

Eine besonders niedrige Valenzzahl in Komplexen fand Herr B e l l u c c i<sup>11)</sup> beim Nickel. Nickel mit der Valenzzahl 1 wurde in K<sub>2</sub>[Ni<sup>I</sup>(CN)<sub>6</sub>] sichergestellt.

So mannigfaltig die Valenzzahlen gegenüber Elektrizität in diesen Komplexen erscheinen, in den einfachen Verbindungen, wo die Erscheinung der Elektrizitätsbindung zweifellos in reinster Form vorliegt, treffen wir auf kleine Zahlen und selten auf Wechsel. Das maßgebende Archiv, das über die zweifellos durch Messung festgelegten Ionen unterrichtet, ist die Sammlung der Messungen elektromotorischer Kräfte von A b e g g, A u e r b a c h und L u t h e r<sup>12)</sup>. Unter den der Messung zugänglichen einfachen Ionen finden wir die Elektrovalenzzahlen 1—4 und Elektrovalenzwechsel nur bei Cu, Au, Tl, Sn, Pb, Vd, Cr, Fe und Co. In dieser Einfachheit der Zahlenverhältnisse ist ein Wesensunterschied gegenüber den Zahlenverhältnissen zu erblicken, wie sie uns sonst entgegentreten, besonders, wenn wir den Aufbau von Komplexen, also im W e r n e r s c h e n Sinne die Nebervalenzzahlen betrachten.

Noch einfacher sind die Valenzzahlen in homogenen komplexen Kationen: [Ag<sub>2</sub>]F, [Ca<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, [Pb<sub>2</sub>]J<sub>2</sub>, deren Untersuchung sich u. a. besonders Herr L. W ö h l e r<sup>13)</sup> angenommen hat. Bei homogenen komplexen Anionen kommt freilich schon eine größere Vielseitigkeit an den Tag, wie z. B. Herr Wilke-Dörfurt<sup>14)</sup> gemeinsam mit mir am Rb<sub>2</sub>S<sub>x</sub> ( $x = 6, 4, 3, 2$ ) zeigen konnte. Relativ einfach liegen die Verhältnisse auch noch bei den an sich so verwickelt zusammengesetzten Polysäuren, wo die Zahlen 6 und 12 dominieren, höchst vielseitig bei den komplexen Kationen mit Wasser oder Ammoniak, wo der Wechsel der Valenzzahl sehr ausgebildet ist. So begegnen wir bei einem und demselben System aus Salz und Ammoniak den Zahlen 1, 2, 6 (Halogenide der Eisengruppe); 1, 2, 4, 6, 8, 9, 10 (Erdalkalimetall-Halogenide)<sup>15)</sup>; 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 18, 20 (Erdmetall-Halogenide). Gebrochene Werte  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{6}$ ,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{12}$  d. h. Anlagerung an Doppelmoleküle bei Silberhalogeniden<sup>16)</sup>. Charak-

<sup>8)</sup> F. Fichter, H. Kappeler, Z. anorg. Chem. **91**, 34 [1915].  
<sup>9)</sup> A. Rosenheim, J. Jaenische, Z. anorg. Chem. **100**, 304 [1917]; **101**, 235, 255 [1917].

<sup>10)</sup> A. Rosenheim, E. Dehn, Ber. **48**, 1167 [1915].  
<sup>11)</sup> Chem. Zentralbl. **1920**, III, 227; besonders ebenda **1914**, I, 486.

<sup>12)</sup> R. Abegg, Fr. Auerbach, R. Luther, Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten. Abh. der Deutschen Bunsen-Ges. Nr. 5 [1911]. Halle a. S., bei W. Knapp. Fr. Auerbach, Ergänzungsheft. Ebenda 1915.

<sup>13)</sup> L. Wöhler, Z. anorg. Chem. **61**, 54 [1909]; **78**, 239 [1912].

<sup>14)</sup> W. Biltz, E. Wilke-Dörfurt, Z. anorg. Chem. **59**, 67 [1906].

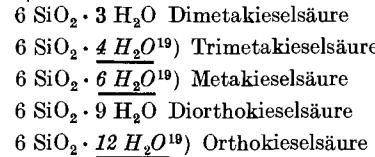
<sup>15)</sup> Nach zum Teil noch unveröffentlichten Versuchen von G. F. Hüttig und W. Biltz.

<sup>16)</sup> W. Biltz, W. Stollenwerk, Z. anorg. Chem. Im Druck.

teristischerweise treffen wir aber kaum die anderswo z. B. bei den Hydraten von Salzen zweiwertiger Anionen so häufigen ungeraden Zahlen 5 und 7. Eine rein raumgeometrische Untersuchung lehrt, wie in einer soeben erschienenen Note<sup>17)</sup> Herrn G. F. Hüttig berichtet wird, daß in der Tat die Valenzzahl 5 bei Umhüllung eines Zentrums unwahrscheinlich ist; denn dort, wo um ein Kugelzentrum 5 Kugeln eben noch Platz haben, finden auch 6 Platz. Hier präparativ, d. h. systematisch präparativ durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen weitere Klarheit zu schaffen, ist eine einfache Aufgabe und dankenswert, um so mehr, als durch Betrachtungen der Raumgitter einfacher Verbindungen Herr Pfeiffer<sup>18)</sup> nachgewiesen hat, daß diese Valenzzahlen ebendort eine Rolle spielen, wo man ursprünglich eine Zuordnung der Atome lediglich auf Grund kleiner Valenzzahlen angenommen hatte.

Im Raumgitter des Steinsalzes wird ein Natriumatom sechs Chloratomen zugeordnet und ebenso ein Chloratom sechs Natrium-Atomen nach der Formel: [NaCl<sub>6</sub>][ClNa<sub>6</sub>], eine Auffassungsweise, wie sie noch früher bereits Herr H. Nold klar vertreten hat. In der Zinkblende haben wir die Valenzzahl 4, im Flußpat 8, d. h. jedem Ca-Atome sind 8 F-Atome, jedem F-Atome sind 4 Ca-Atome zugeordnet; im metallischen Kupfer und Silber die Valenzzahl 12; jedes Metallatom ist von 12 gleichen in gleicher Entfernung umgeben.

Dies legt nun außerordentlich nahe, das „noli me tangere“ der Valenzchemie: die Legierungen und die Silicate in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Herr Pfeiffer erinnert bereits an die Verbindung [KHg<sub>12</sub>] in Analogie mit seiner Formel des Kupfers [CuCu<sub>12</sub>]. In der Silicatchemie lassen sich die bekanntesten Kiesel-säuren durch Zurückführen auf den Generalnenner schreiben:



und die Hexittheorie der Herren A s c h<sup>20)</sup> weist in den Silicatformeln auf die grundlegende 6-Zahl hin, die wir freilich nicht mit dem Benzolringe, sondern mit der Koordinationszahl 6 in Beziehung zu setzen wünschen.

Bei den Legierungen ist ein ähnlich einfaches Schema aufzustellen, nicht gelungen. Wie weit Regeln zulässig sind, hat Herr Tamman dargelegt und es widersteht, da mehr oder minder kabbalistisch anmutende Zahlenexperimente anzustellen, wo der Weg zur Aufklärung: die Röntgenuntersuchung der Legierungen und die Schaffung einer Thermochemie der Legierungen, gewiesen ist.

Aber ein Hinweis sei noch erlaubt. Wie jeder weiß, ist die Valenzzahl von der Art beider Komponenten abhängig. Die Valenzzahl der Atome ist gegenüber den Elektronen anders, als gegenüber ihresgleichen, Atomen gegenüber anders, wie Molekülen; in SF<sub>6</sub> und SC<sub>4</sub> selbst verwandten Halogenatomen gegenüber wechselnd. Sie läßt sich nun auch willkürlich beeinflussen. Ein sehr schönes Beispiel dieser Art verdankt man Untersuchungen der Herren Peters und Ephraim<sup>21)</sup>. Die Valenzzahlen gewisser Metallionen für Ammoniak, die in den gewöhnlichen Salzen 6 nicht überschreiten, werden erhöht, wenn das Anion vergrößert wird. Die Zahl 6 wächst auf 8 und darüber in Salzen mit relativ kleinem Kation und mit sehr großen organischen, wie anorganischen Anionen. Die Frage der oberen Grenze der Wertigkeitszahl ist damit und durch Messungen, von denen gleich zu sprechen sein wird, in ein neues Stadium gerückt.

Wir sehen eine Fülle des Wechsels in fast allen Valenzzahlen und Berzelius, der davon absah, eine einfache Theorie von einer konstanten Valenzzahl aufzustellen, hat recht gegenüber Frankland. Das Dogma ist einem Liberalismus gewichen, aber keineswegs einer Anarchie.

### V a l e n z a r b e i t

Um das „Warum“ der chemischen Valenz auf das „Wie“ zurückzuführen, machte ich vor 12 Jahren<sup>22)</sup> den Vorschlag, die Valenzen der Elementaratome nach der Affinität zu bewerten, die bei ihrer Absättigung auftritt. Gleiche Valenzzahlen verschiedener Atome und wechselnde Valenzzahlen gleicher Atome sollten mit der Affinität der bezüglichen Vorgänge verglichen werden. Die allgemeine Ver-

<sup>17)</sup> Z. anorg. Chem. **114**, 24 [1920].

<sup>18)</sup> P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **92**, 376 [1915]; **97**, 161 [1916]; **105**, 26 [1918].

<sup>19)</sup> Die Zahlen 4, 6, 12 sind besonders hervorgehoben; sie entsprechen den häufigsten Silicattypen.

<sup>20)</sup> Vgl. C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie II, 1, 89 [1914].

<sup>21)</sup> Literaturzusammenstellung bei W. Peters, Ber. **53**, 1143 [1920].

<sup>22)</sup> W. Biltz, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Mathem.-Phys. Klasse 31/10. 1908; Z. f. phys. Chem. **67**, 561 [1909].

wandtschaftslehre, die uns die Wege zur Messung der chemischen Verwandtschaft wies, verzichtete auf eine Absuchung aller möglichen Fälle. Es ist also eine systematische Verwandtschaftslehre zu schaffen, ebenso, wie die präparative Chemie nach der systematischen Seite durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen ergänzt werden mußte. Nur Ansätze zu einer systematischen Verwandtschaftslehre liegen vor.

Das Grundproblem ist die Ermittlung der Affinität der freien Atome zueinander. Bereits vor 27 Jahren hat das jugendliche Genie Nernst mit unübertroffener Klarheit diese Aufgabe in ihrer Bedeutung beschrieben<sup>23)</sup>. Bei den überwältigenden Mehrzahl aller Reaktionen beobachtet man nicht eine einzige Wechselwirkung, sondern der Unterschied mehrerer Wechselwirkungen tritt zutage. Bei der Bildung des Jodwasserstoffs kommt keineswegs die „Verwandtschaft“ des Jods zum Wasserstoff rein zur Geltung, sondern nur der Überschuß dieser Verwandtschaft gegenüber der der Wasserstoffatom zueinander und der Jodatome zueinander macht sich bemerkbar. Sehr spät und zögernd sind die großen Schwierigkeiten überwunden worden, die sich der Ermittlung der Atomaffinitäten entgegenstellten. Wohl das erste sichere Beispiel dieser Art verdanken wir Herrn Bodenstein<sup>24)</sup>, der die Affinität der Jodatome zueinander maß. Der gegebene Weg ist die Messung des Dissoziationsgleichgewichtes. Aber bei den ungeheuer kleinen Beiträgen von Atomkonzentrationen, die innerhalb meßbarer Temperatur- und Druckgrenzen bei den meisten Dissoziationen bis zu Atomen auftreten, ist die Aufgabe sehr schwer. Im Nernstischen Laboratorium gelang es für  $\text{Cl}_2$  und  $\text{S}_2$ , Langmuir<sup>25)</sup> gelang es für  $\text{H}_2$  mit reichen Mitteln der Experimentierkunst die Dissoziation meßbar zu erzwingen. In allerneuester Zeit kam Hilfe von rein physikalischer Seite. Herrn J. Franck<sup>26)</sup> und seinen Mitarbeitern gelang es auf unabhängigem Wege, die Bildungswärme des Wasserstoffmoleküls aus den Atomen zu 81,3 Cal. zu bestimmen. Einen besonders erfolgreichen Schritt dieser Art tat Herr Fajans<sup>27)</sup>, der die Chemie vor wenigen Wochen um die Kenntnis der Atombindungswärme des Kohlenstoffs mit seinesgleichen und mit Wasserstoff bereicherte. Die Atombindungswärmen oder die absoluten Verbindungsstärmen, wie man sie nennen möchte — es sind positive Zahlen — erschließen eine neue Thermochemie; denn sie betreffen tatsächlich das Urphänomen, die chemische Reaktion zwischen den freien Atomen. Als erstes Ergebnis registrieren wir, daß die Bindungswärme C—C im Diamanten gleich der in aliphatischer Bindung ist, daß die Bindungswärme C—H die der Halogenwasserstoffe erreicht oder übertrifft, daß die absolute Bindungswärme im Kohlenoxyd die des Kohlendioxys weit übersteigt. Wenn die absoluten Bildungswärmen des Sauerstoff- und Stickstoffmoleküls bekannt sein werden, was hoffentlich nur eine Frage kurzer Zeit ist, werden mehrere Grundfragen mit Sicherheit beantwortet werden, die sich heute nur schätzungsweise behandeln lassen. Die N-O-Bindung, keineswegs endotherm, erscheint von hohem positiven Wert, wie bereits Herr Fajans bemerkte. Auch das Chloroxyd erscheint hinsichtlich der Bildung aus den Elementaratomen stark exotherm. Vielleicht sogar das Fluoroxyd, dessen Nichtdarstellbarkeit nicht sowohl auf fehlende Atomverwandtschaft, als auf die große Verwandtschaft des Fluoratoms und des Sauerstoffatoms zu seinesgleichen zurückzuführen sein dürfte.

Es sind Grundfragen der allgemeinen und speziellen Chemie, zu denen diese neue Thermochemie der absoluten Bildungswärmen<sup>28)</sup>

<sup>23)</sup> W. Nernst, Theoret. Chemie, 1. Aufl. 1893. S. 231.

<sup>24)</sup> G. Starck, M. Bodenstein, Z. f. Elektrochem. **16**, 961 [1910].

<sup>25)</sup> J. Langmuir, Z. f. Elektrochem. **23**, 217 [1917].

<sup>26)</sup> J. Franck, P. Knipping, Thea Krüger, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. **21**, 729 [1919].

<sup>27)</sup> K. Fajans, Ber. **53**, 643 [1920].

<sup>28)</sup> Eine Übersicht über die bisher bekannten absoluten Bildungswärmen gibt folgende Tabelle:

$2\text{H} = \text{H}_2 + 81,3$  Cal. (Franck und Mitarbeiter),

$2\text{Cl} = \text{Cl}_2 + 106$  Cal. (Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes 1918, 121),

$2\text{Br} = \text{Br}_2 + 47$  Cal. (Abgerundete Zahl für Zimmertemperatur. M. Bodenstein, Z. f. Elektrochem. **22**, 337 [1916]),

$2\text{J} = \text{J}_2 + 36$  Cal. (Abgerundete Zahl für Zimmertemperatur. M. Bodenstein, Z. f. Elektrochem. **16**, 961 [1916]),

$2\text{S} = \text{S}_2 + \text{ca. } 90$  Cal. (Nernst, Wärmesatz, 1918, 121),

$2\text{C} = \text{C}_2 + 137$  Cal. (Fajans, Ber. **53**, 643 [1920]),

$\text{C} + \text{H} = \text{C—H} + 117$  Cal. (Fajans, Ber. **53**, 643 [1920]),

$2\text{O} = \text{O}_2 + >100$  Cal. (Nernst, Wärmesatz, 1918, 122),

$2\text{N} = \text{N}_2 + >100$  Cal. (Nernst, ebenda).

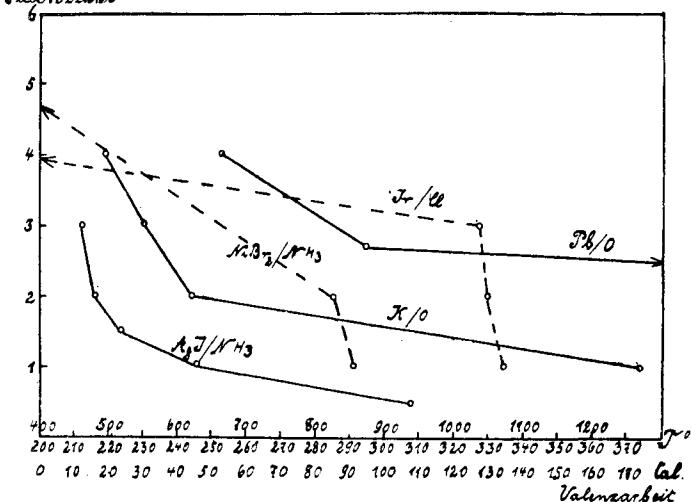
Hieraus berechnen sich mit Sicherheit die absoluten Bildungswärmen für  $\text{H}_2\text{S}$  (146),  $2\text{HCl}$  (231),  $2\text{HBr}$  (152),  $2\text{HJ}$  (120); näherungsweise für  $2\text{BrCl}$  (155),  $2\text{JCl}$  (150),  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (230),  $\text{CCl}_4$  (567),  $\text{CS}_2$  (465) in großen Calorien.

Nach der Versammlung in Hannover wurde Heft 8 der dies-

führt. Leider müssen wir uns bei der geringen Zahl dieser Messungen zur Zeit in der systematischen Verwandtschaftslehre für die meisten Fälle mit relativen Affinitätsmessungen begnügen.

In der Zeichnung (Fig. 1) sind einige Beispiele für den Vergleich zwischen den Valenzzahlen und den Affinitäten fester Stoffe gegenüber molekularen Gasen zusammengestellt<sup>29)</sup>, und zwar für die Valenzzahlen und die Affinität zweier Metalle zu Sauerstoff, eines Metalles zu Chlor und zweier Salze zu Ammoniak. Die Affinität ist bei den Kaliumoxyden nach Calorien bewertet<sup>30)</sup>. In den übrigen Fällen ist als Maß für die Affinität, zutreffender, die Dissoziations temperatur des festen Stoffes bei einem konstanten Vergleichsdruck gewählt, weshalb man diese nach meinem Vorschlage entworfenen

Valenzzahl



Die beiden obersten Zahlenreihen an der Abszissenachse bedeuten absolute Temperaturen, also für Zersetzungspunkte vergleichbare Drücke der Affinität proportionale Größen. Die oberste Skala bezieht sich auf die Valenzisobaren  $\text{Pb}/\text{O}$  und  $\text{Ir}/\text{Cl}$  und den Vergleichsdruck von 760 mm. Die folgende Skala bezieht sich auf die Valenzisobaren  $\text{NiBr}_2/\text{NH}_3$  und  $\text{AgJ}/\text{NH}_3$  und den Vergleichsdruck von 100 mm. Die unterste Skala gibt als annäherndes Maß der Affinität die Zersetzungswärmen in Calorien und bezieht sich auf die Valenzisobare  $\text{K}/\text{O}$ .

Die ausgezogenen Kurven folgen dem Valenzisobaren-Gesetz; die gestrichelten zeigen Abweichungen.

Fig. 1.

Kurven Valenzisobaren nennen kann. Die in der Figur ausgezogenen Kurven, deren man eine große Menge beibringen könnte, zeigen alle dasselbe Bild: Die Affinität in der ersten Sättigungsstufe ist die größte; sie nimmt mit zunehmender Sättigung zunehmend schneller ab. Der geringsten Nahrungsaufnahme entspricht der größte Hunger, einer fortgeschrittenen ein kleinerer. Das ist trivial, was sagen will, daß wir in unserer Beziehung zwischen Valenzzahl und Valenzarbeit den chemischen Ausdruck eines sehr allgemeinen Naturgesetzes haben. Das Affinitätsvalenzahlengesetz gilt bei einer großen Anzahl von Stoffen. Auch bei der Bemessung der Affinität nach absoluten Bildungswärmnen scheint es Gültigkeit zu haben, wie wohl von vornherein zu erwarten ist.

jährigen Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft ausgegeben, in dem Abhandlungen von v. Weißberg umfassende Berechnungen absoluter Bildungswärmnen bringen. Es ist zu hoffen, daß diese Berechnungen alshald durch den Versuch geprüft werden.

(29) Folgende Mitteilungen aus dem Clausthaler Laboratorium außer den bereits genannten (vgl. Anmerk. 22) betrafen die systematische Verwandtschaftslehre.

III. Über die Tensionen von Metallammoniakverbindungen. Z. f. phys. Chem. **82**, 688 [1913].

IV. Über Ammoniakverbindungen der Nickelhalogenide. Z. anorg. Chem. **83**, 163 [1913].

V. Über den thermischen Abbau der Kobaltiake. Ebenda **83**, 177 [1913].

VI. Über Ammoniakverbindungen der Halogenide des zweiwertigen Kobalts. Ebenda **89**, 97 [1914].

VII. Über Ammoniakverbindungen der Halogenide des zweiwertigen Nickels und Kobalts und ihre Beziehungen zueinander. Ebenda **89**, 134 [1914].

VIII. Über die Temperaturabhängigkeit der Valenzzahl II. Ebenda **89**, 141 [1914].

IX. Über Ammoniakverbindungen der Halogenide des zweiwertigen Mangans und Eisens. Ebenda **109**, 89 [1919].

X. Über die Temperaturabhängigkeit der Valenzzahl III. Ebenda **109**, 132 [1919].

XI. Über Halogensilberammoniakate. Ebenda. Im Druck.

XII. Über die Verbindungen von Ammoniak mit metallischem Calcium, Strontium und Barium. Ebenda. Im Druck.

<sup>30)</sup> Nach Messungen von D. Forstrand.

Um so auffälliger sind die Ausnahmen. Bei den Verbindungen aus Nickelbromid und Ammoniak (Fig. 1; gestrichelte Kurve) steigt die Valenzisobare vom Monammin zum Diammin zunächst ziemlich steil; beide Verbindungen unterscheiden sich nicht sehr in ihrer Verwandtschaft; wohl aber vom Hexammin, das energetisch ganz abseits steht, in dem also die Ammoniakmoleküle mit vergleichsweise sehr viel geringerer Affinität gebunden sind. Nun sind die Konstitutionen des Diammindibromonickels und des Hexamminnickelbromids, die erstere durch Aufklärung der Isoneren in der Kobaltreihe, bekannt. Zweifellos ist die abnorme Valenzisobare ein Ausdruck dieser verschiedenartigen Konstitution. In einem Falle ist das Zentralatom von Brom und Ammoniak, im anderen Falle nur von einer Ammoniakhülle umgeben, und das Brom steht außerhalb. Ein völlig gleiches Bild haben wir aber auch bei den Chloriden von Platin und Iridium, also recht einfach zusammengesetzten Verbindungen, die von Herrn L. Wöhler, dem wir so zahlreiche Aufklärungen über die Affinität im heterogenen System verdanken, untersucht worden sind. Das Iridiummonochlorid, -dichlorid und -trichlorid bildet in der Valenzisobare Ir/Cl eine Gruppe für sich, das Iridiumtetrachlorid steht völlig abseits. Was liegt näher, als hier die gleiche Ursache, eine konstitutive Verschiedenheit zu vermuten? Bis zum Trichlorid liegen normale Salze vor, das Tetrachlorid ist ein Iridium mit einer Chlorhülle, ähnlich, wie das Hexaminnickelion ein Nickelion mit einer Ammoniakhülle ist. Das heißt nichts anderes, als die Werner'sche Theorie der Komplexverbindungen auf die einfachen Verbindungen zu übertragen. Die Eigenschaftsunterschiede der niederen Iridiumchloride gegenüber dem höchsten sind entsprechend, wie wir sie im Anfang unserer Untersuchung an den höchsten Fluoriden verschiedener Metalle feststellten. Da gab es die mit niederen Valenzzahlen; sie sind alle schwerflüchtig, echte Salze; dann gab es die mit hohen Valenzzahlen; sie sind leicht schmelzbar. So ist das Iridiumtetrachlorid wasserlöslich; die niederen Chloride sind von Säuren unangreifbar, wie das Metall. Wir zweifelten, ob eine Hauptvalenzzahl der Metalle der Eisengruppe aus dem Osmiumoktofluorid und Osmiumtetroxyd abzuleiten erlaubt sei; wir sahen bei den Elektrovalenzzahlen der Komplexe, wie sie die Valenzzahlen des Zentralatoms übertreffen können und keineswegs zur Beurteilung von dessen Valenzzahl unmittelbar brauchbar sind. All dies zwingt zur größten Skepsis hinsichtlich der üblich angenommenen Maximalvalenzzahlen in der rechten Hälfte des periodischen Systems. Sie sollen 5, 6, 7, 8 sein. Aber es ist nicht zulässig, lediglich aus der Zusammensetzung binärer Verbindungen auf die Valenzzahlen der beteiligten Atome zu schließen. Es wird die Vorstellung möglich, daß die spezifischen Atomvalenzzahlen kleiner sind und die beobachteten Zahlen lediglich Koordinationszahlen sind, d. h. Valenzzahlen, die starken Wechsel unterworfen, die wenig spezifisch für das Zentralatom sind und deren obere Grenze variabel ist. Bezüglich des Stickstoffs hat bereits Werner den entscheidenden Schritt mit seiner Theorie der Ammoniumsalze getan, das Phosphorpentachlorid wäre entsprechend  $\text{PCl}_3\text{Cl}_2$  mit dreiwertigem Phosphor und der Koordinationszahl 4; ähnliches läßt sich für die Halogen-Mangangruppe hinschreiben; für die Sauerstoff-Schwefelgruppe und die Eisengruppe treten die typischen Koordinationszahlen 6 und 8 als solche auf.

Weitere Kriterien dieser noch in der Entwicklung begriffenen Frage können die Erfahrungen über die Affinität der gleichen Verbindungen verschiedener Elemente bringen. Für die niederen Valenzzahlen müssen die absoluten Verbindungswärmen entscheiden; zweifellos ergibt sich da ein starker Individualismus im Sinne des periodischen Systems. Bei den höheren Valenzzahlen, den Komplexverbindungen, liegt die Sache, soweit bisher wiederum am klassischen Substrate, den Ammoniakaten, zu erschließen ist, anders. Da entscheidet über die Affinität weniger das Spezifische des Zentralatoms, als vielmehr der Raum. Nach einer Auffassung Herrn Ephraim<sup>31)</sup>, der erste Versuche auf diesem Gebiete unternahm, ist die Affinität des Ammoniaks in Hexaminen um so größer, je kleiner das Atomvolumen des Zentralatoms ist. Diese Regel stimmt nur, soweit das Molekularvolumen der zum Vergleiche herangezogenen Salze nicht stark wechselt. Das Atomvolumen als solches allein ist keineswegs ausschlaggebend, wie die Existenz der Hexammine gediegener Metalle, des Calciums, Strontiums und Bariums<sup>32)</sup> beweist. Gerade von den gediegenen Metallen mit höchstem Atomvolumen sind solche Ammoniakate bekannt, die in jeder Hinsicht den Salzammoniakaten energetisch gleichen, während man in Weiterführung von Herrn Ephraim's Anschauung erwarten sollte, daß die Metalle mit höchstem Atomvolumen anlagerungsfähig sind. Ausschlaggebend erscheint vielmehr der freie Raum um das Zentralatom. Das Maß hierfür gibt, wie wir durch die Röntgenkrystallographie wissen, das Molekularvolumen, vermindert um das wirkliche Volumen des Zentralatoms, oder, für Elemente, das Atomvolumen vermindert um das wahre Volumen des Atoms. So wird es angesichts des hohen Atomvolumens der Erdalkalimetalle verständ-

lich, daß der Platz um das Atom reichlich ist, während die Atome anderer Elemente dichter gepackt erscheinen. Zahlenmäßig läßt sich an den Salzammoniakaten durch Vergleich ihrer Beständigkeit mit ihrem Molekularvolumen und dem Atomvolumen des Zentrums — erst durch beide Größen wird der freie Raum bestimmt — die Beziehung zwischen Affinität und Raumerfüllung er härten. Wir gewinnen hierdurch auch ein Verständnis für die Beeinflussbarkeit der Koordinationszahl eines Kations durch große Anionen; das Raumgitter wird durch sie erweitert; und wir erhalten, sofern sich die höheren Halogenide als Koordinationsverbindungen auffassen lassen, ein Verständnis dafür, warum ein Schwefelhexafluorid, aber nur ein Tetrachlorid darstellbar war.

### Valenzkraft.

Bei der Beschreibung von Valenzzahl und Valenzarbeit standen wir auf dem Boden der Erfahrung. Über die Valenzkräfte konnte man als Ergebnis einer hundertjährigen Bemühung nichts anderes mit Bestimmtheit aussagen, als daß sie zweierlei Art, polarer und nichtpolarer Art seien, bis die Aufklärung der Konstitution des Atoms, als Systems elektrischer Ladungen, in jüngster Zeit der Forschung über die Natur der Valenzkräfte einen neuen Untergrund und eine starke Anregung gab. Die elektrostatische Auffassung von Berzelius erstand auf Grund der Elektronenlehre in neuer Form und wir verdanken, nachdem Herr Stark hier zuerst eine neue Brücke zwischen Chemie und Physik geschlagen hatte, u. a. Herrn Langmuir<sup>33)</sup> und besonders Herrn Kossel<sup>34)</sup> eine abgerundete Theorie der chemischen Valenzkräfte auf der Basis des Elektronenaufbaues der Atome. Danach bedingen die in der Peripherie des Atoms befindlichen Elektronen, die Valenzelektronen, seinen chemischen Charakter. Es sind deren im Höchstfalle 8. Diese Anordnung ist bei den schwereren Edelgasen erreicht und das Streben nach dieser Anordnung durch Elektronenaustausch zwischen verschiedenen Atomen ist die causa movens für die Bildung der polaren Verbindungen oder „heteropolare“, wie sie Herr Kossel in Nachfolge Abegg nennt. Die als Kondensatoren gedachten, aufgeladenen und mit ihrem gegenpoligen Atom verbundenen Atome sind indessen an elektrostatischem Anziehungsvermögen nicht erschöpft und in einwandfreier Weise ergibt sich eine elektrostatische Zusatzkraft, die über den Zahlenwert der ausgetauschten Elektronen hinaus noch Fremdbestandteile zu binden vermag. Dies sei die bei der Komplexbildung maßgebende Kraft. Als drittcs werden nicht polare („homopolare“) Kräfte eingeführt, ganz wie in der bisherigen Anschauung, die den Zusammenschnitt gleichartiger Atome bewirken, Attraktionskräfte im Sinne von van der Waals; indessen stört dies nicht die Einheitlichkeit der Kräftebilder, seitdem Herr Debey gelehrt hat, auch diese auf Grund einer unstarren Atomstruktur elektrostatisch zu deuten. Der Einheitlichkeit des Stoffes entspricht so eine Einheitlichkeit der Kräfte; unser Kausalitätsbedürfnis ist befriedigt. In überaus anschaulicher Form stellt sich uns die Beziehung der Valenzzahlen zum periodischen System dar, besonders, soweit es die negativen Valenzen im rechten und die positiven Valenzen im linken Teile des Systems betrifft.

Wir können das System Herrn Kossels adoptieren, uns freuen, es so herrlich weit gebracht zu haben und zu allem „ja“ sagen. Aber ein besserer Dienst scheint der Sache und ihrem Autor erwiesen zu werden, wenn die Chemie versucht, das System zu assimilieren, es sich arbeitend zu eigen zu machen und zu prüfen, wobei es freilich an Schwierigkeiten äußerlicher und sachlicher Art nicht fehlt. Wenn hier wirklich eine neue Brücke zwischen Chemie und Physik geschlagen werden soll, so liegt die äußerliche Schwierigkeit darin, daß der Chemiker der Ableitung der theoretischen Physik da nur langsam folgt, wo es ihr Anschaulichkeit gebracht und daß es dem Physiker an Übersicht über die ungeheure Vielseitigkeit des Problems mangelt. Das Auszugleichen ist Zweck ungehinderter Aussprache auf Kongressen.

Aber sachlich seien noch einige Punkte herausgehoben: Die Existenz gerichteter Einzelkräfte wird verneint. Die Chemie muß betonen, daß sie diese Möglichkeit ihrerseits niemals aus den Augen verloren hat; auch Werner hat mit ihr gerechnet. Wenn aber die organische Chemie von Kekulé bis van Hoff nie einen Versuch dieser Verzichtleistung auf gerichtete Einzelkräfte durchgeführt hat, so müssen wohl schwerwiegende Gründe dafür im Wesen der organischen Strukturchemie liegen. In dem gerade von Seiten der Physik in so bewundernswerter Weise erschlossenen Modelle des Graphits fehlen, soweit ich sehe, gerichtete Kräfte nicht. Und selbst in der isomerenarmen anorganischen Chemie dürfte bei der Unterscheidung der ebenen und tetraedrischen Koordinationszahl 4 ohne ein Orientierungsvermögen der Atome nicht auszukommen sein.

Die Theorie Herrn Kossels braucht die Zahl der Elektronen in der äußeren Atomschale. Ihre Anzahl wird mit der positiven Valenzzahl identifiziert. Die Differenz der Valenzelektronenzahl gegen 8 ist die negative Valenzzahl. Nun ereignete sich etwas Merk-

<sup>31)</sup> F. Ephraim, Ber. 45, 1332 [1912].

<sup>32)</sup> W. Biltz, Z. f. Elektrochem. 26, 374 [1920].

<sup>33)</sup> J. Langmuir, Chem. Zentralbl. 1919, III, 360; 1920, III, 1.

<sup>34)</sup> W. Kossel, Ann. d. Phys. 49, 229 [1916].

würdiges: Die Atomphysik wußte bislang hier nur eine Antwort für die allereinfachsten Atome zu geben. In einer *petitio principii* wurde, um die Elektronenzahl im äußersten Atomringe zu ermitteln, die Chemie nach der positiven Valenzzahl der schwereren Atome befragt. Die Chemie gab die Antwort, die in jedem Elementarbuch steht: die Valenzzahl steigt von 1—8. Aber wir haben gesehen, der chimicus skepticus kann darauf keine scharfe Antwort geben; die Valenzzahlen gegenüber der Elektrizität, soweit die Atome tatsächlich Ionen liefern, sind unzweifelhaft. Im übrigen herrscht eine ungeheuere Mannigfaltigkeit und die Grenze etwa zwischen Hauptvalenzzahl und Koordinationszahl ist keineswegs sicher. Schwerlich wird sich ein Chemiker, der mit den vorliegenden Tatsachen rechnet, zu der Existenz siebenmal positiv geladener Chlorionen oder fünfmal positiv geladener Stickstoffionen bekennen, wie das Schema es fordert. Sehr charakteristisch ist, daß der besonders kritisch vorsichtige theoretische Physiker — ich entnehme die Angaben dem Werke Herrn Sommerfelds<sup>35)</sup> — selbst bei dem verhältnismäßig einfachen Stickstoff- und Sauerstoffatom nur mit größtem Vorbehalt die Anzahl der Elektronen des äußersten Ringes schätzt und zwar nicht zu 5 und 6, sondern zu 3 und 2.

Zur Klärung der Ansichten wird es unzweifelhaft beitragen, wenn es gelingt, die vielfach zur Stütze der Theorie vorgeführten Gedankenexperimente zum Anschluß an unmittelbare Versuchsergebnisse zu bringen, insonderheit an die dem Chemiker geläufigsten Begriffe Bildungswärme und Elektroaffinität, in welcher Hinsicht wir besonders Herrn Borns zu unübertrefflicher anschaulichkeit gestaltete Ergebnisse<sup>36)</sup> begrüßen.

In dem Vorgetragenen sehen Sie neben vielen sicheren Ergebnissen neuerer chemischer Valenzforschung viele Fragezeichen. Aber — und das ist das trostreiche und vielleicht nützlichste des aufgestellten Programmes — Fragezeichen, die durch das Experiment zu beantworten sind, wie wir das im einzelnen am gegebenen Orte andeuteten. Der präparativen Chemie wird es vorbehalten sein, das vorhandene Stoffregister systematisch auszufüllen, insbesondere mit Hinblick auf die Grenzen der Bindungsmöglichkeit; der analytischen Chemie, die Valenzzahlen festzustellen; der physikalischen Chemie, die Valenzarbeiten zu messen, speziell der Thermochemie die Grundfrage nach den absoluten Bildungswärmen zu beantworten; der Stereochemie, die freien Räume innerhalb der Moleküle zu vergleichen. Nach diesem Programme möchten sich die Wege des Chemikers mit denen des Röntgenforschers, Spektroskopikers des theoretischen Physikers treffen und er braucht keineswegs beiseite zu stehen, wenn die Schwesterwissenschaft in kühnerem Fluge, scheinbar wie spielend, die chemischen Grundfragen der Atomstruktur und der Atomverwandtschaft löst, sondern auch unsere Wege führen, wenngleich vielleicht langsamer, doch sicher zum Ziel.

[A. 212.]

## Internationaler Verein der Leder-Industrie-Chemiker.

Hauptversammlung 9. und 10./10. 1920 zu Frankfurt a. M.

Vorsitzender: Professor Dr. H. Becker, Frankfurt a. M.

Der Generalsekretär Prof. Dr. Stiasny, Darmstadt, erstattete den Geschäftsbericht, wobei er besonders die Resolution der Ententesektion erwähnte, die ihren Austritt aus dem Internationalen Verein mitgeteilt hat. Die Möglichkeit eines Wiederaufschlusses, einer erneuten Zusammenarbeit mit der Ententesektion sei nur dann gegeben, falls diese für die Deutschen so beleidigende Resolution mit dem Ausdruck des Bedauerns zurückgenommen wird. Prof. Stiasny steht außerdem auf dem Standpunkt, daß der Verein seinen Namen ändern sollte. Die Bezeichnung „International“ sei nicht mehr zutreffend, weshalb der Name geändert werden sollte in „Verein der Leder-Industrie-Chemiker“, indem man dann in den Sprachen derjenigen Länder, die dem Verein noch angegliedert sind, den Namen wiederholt, werde der Grad der Internationalität genügend zum Ausdruck gebracht.

Prof. Becker spricht die Hoffnung aus, daß der Verein sich bald wieder der Mitarbeit der ausländischen neutralen Sektionen erfreuen dürfe und dankt der deutschen Sektion dafür, daß sie auch in den schweren Zeiten die Zusammenghörigkeit wissenschaftlich tätiger Männer gezeigt habe und wie immer der Träger des internationalen wissenschaftlichen Geistes gewesen sei.

Als erster Vorsitzender wird Prof. Dr. Stiasny, als erster Stellvertreter Dr. Roser, als zweiter Stellvertreter Prof. Van Gyné gewählt.

Den Bericht der Kommission zum Studium der Analyse von Ölen und Fetten erstattete Dr. W. Fah-

<sup>35)</sup> A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien 1919, S. 85. Betreffs der stabilsten Konfiguration des Sauerstoffs vgl. A. Landé, Z. f. Physik 2, 395 [1920].

<sup>36)</sup> M. Born, Naturwissenschaften 8, 373 [1920].

ri on. Diese Kommission war gewählt worden, weil bei den Untersuchungen bei den einzelnen Analytikern immer große Differenzen auftraten. So zeigten sich große Differenzen in der Jodzahl, in der Säure- und Verseifungszahl. Vortragender hat sich bemüht, die Ursachen der Differenzen zu erforschen und hat dann Vorschläge gemacht, um eine bessere Übereinstimmung zu erzielen. Diese Vorschläge sind in Kollegium 1914 veröffentlicht worden.

Prof. Dr. E. Stiasny erstattet den Bericht der Kommission zum Studium der qualitativen Untersuchung von Gerbextrakten. Bei der Untersuchung der Gerbextrakte soll das Augenmerk nicht allein auf die quantitative Analyse gelenkt werden, sondern auch auf die qualitative. Seit 1910 ist die qualitative Gerbstoffforschung das Arbeitsgebiet vieler Fachgenossen geworden, und die Kommission hat eine Reihe von Reaktionen vorgefunden, von denen viele oft nur ein papierenes Dasein geführt haben. Man hat dann versucht, immer weitere Reaktionen zur Unterscheidung der Gerbstoffe heranzuziehen, der Vortragende verweist unter anderem auf die Löslichkeitszahlen, auf die Bleiacetatprobe, auf die Molybdänzahl u. a. m. Wir haben jetzt genügend Reaktionen, um zu unterscheiden, ob ein Gerbstoff zur Protecatechu- oder Pyrogallusreihe gehört. Innerhalb der Pyrogallusreihe kann man jetzt zwei Gruppen unterscheiden, dadurch, daß man den Gerbextrakt mit Natriumbisulfat und Natriumbichromat versetzt; auch mit Wasserstoffsperoxyd und Natriumhypochlorit kann man diesen Unterschied feststellen. Einige Methoden zur Unterscheidung der Gerbextrakte beruhen auf dem Verhalten der Nichtgerbstoffe. Heute gilt die Tendenz dahin, weniger mit Farben-, als mit Fällungsreaktionen zu arbeiten. Es wurde verwiesen auf die Kobaltprobe und die Cyankalireaktion. Die bisherigen Ergebnisse der qualitativen Gerbstoffforschung stecken noch in den Anfängen. Immerhin müssen wir den Fortschritt nicht unterschätzen, der sich zeigt bei einem Vergleich des heutigen Standes der Gerbstoffforschung gegenüber dem von vor 10 Jahren. Wir können in Gemischen schon einige Gerbstoffe identifizieren und manche Schlüsse auf die Konstitution ziehen. Wenn wir erst mit der exakten Konstitutionsforschung weiter gekommen sein werden, werden sich noch interessante Fingerzeige finden.

Prof. Becker hält die Fortsetzung der Arbeiten für notwendig und macht den Vorschlag, die Herren Prof. Dr. Stiasny, Dr. Fahrian und Dr. Jablonski zu bitten, an die Spitze einer Arbeitsgemeinschaft zu treten, die sich weitere freiwillige Mitarbeiter gewinnen soll. An die Kollegen in Holland, Skandinavien und in der Schweiz wird die Bitte gerichtet, mit zu arbeiten. Hierzu erklären Prof. van Gyné im Namen der holländischen Sektion und Dr. Gansser und Prof. Jovanovits im Namen der schweizerischen Sektion ihre Bereitwilligkeit.

Es folgten dann die wissenschaftlichen Vorträge: Prof. Dr. J. Paeßler, Freiberg i. S., sprach über „Die Edelkastanie“. Infolge der durch den Krieg verursachten Gerbstoffknappheit hat man sich nach verschiedenen einheimischen Rohstoffen umgesehen. Vortragender hat u. a. den Vorschlag gemacht, auf die Bestände der Edelkastanie zurückzugreifen. Über den Gerbstoffgehalt der Kastanienrinde ist in der Literatur nichts bekannt. Prof. v. Schröder hatte einmal Holz und Rinde getrennt unter ucht und hierbei 10—15% Gerbstoff gefunden. Der Vortragende hat bei Kastanienrinden einen ähnlichen Gehalt feststellen können. Er hat sich dann bemüht, planmäßig zu untersuchen, wie der Gerbstoffgehalt der Rinden aus den verschiedenen Gegenden sich verhält und kam dann auf den Gedanken, ob es nicht empfehlenswert sei, statt Eichenschwälder Kastanienwälder anzulegen. Dies hätte seiner Ansicht nach viele Vorteile. Der Gerbstoffgehalt der Kastanienrinde ist gleich dem der Eichenrinde. Das Holz der Edelkastanie dagegen ist bei gleichem Alter gerbstoffreicher als das Holz der Eiche, welches kaum für die Gerbstoffgewinnung nutzbar zu machen ist, enthält doch das Holz von 10—20 jährigen Eichen nur 0,5—0,75% Gerbstoff, während der Gerbstoffgehalt im Holz von 15—20 jährigen Kastanien zwischen 5 und 10% schwankte. Es würde also die Einführung des Kastanienwäldes die Gerbstofferzeugung gegenüber dem Eichenschwälder sehr erhöhen. Hierzu kommt noch, daß der Zuwachs bei Kastanien viel größer ist als bei Eichen. Man hat auch bereits darüber Erfahrungen, wie das Leder mit Kastanienrindenextrakt ausfällt. Im Jahre 1916/17 wurden in Baden vergleichende Versuche an ganzen Häuten durchgeführt, in dem ein Teil mit Eichenrinde, der andere Teil mit Kastanienrinde gegerbt wurde. Die Leder wurden der Lederverkaufsstelle für Heeresbedarf in Karlsruhe vorgelegt, die keinen Unterschied in der Qualität feststellen konnte. Auch bei der chemischen Untersuchung zeigte sich der Kastanienrindenextrakt identisch mit dem Eichenrindengerbstoff. All diese Ergebnisse geben dem Vortragenden Anlaß, mit forstlichen Kreisen in Verbindung zu treten, um deren Ansichten über die Einführung von Kastanienwäldern zu hören. Die Ergebnisse dieser Umfrage sind in forstwissenschaftlichen Zentralblatt veröffentlicht worden, und an diese Veröffentlichung hat dann Prof. Fabreius einige Bemerkungen geknüpft, die auch zugunsten der Kastanien sprechen. Man kann sich nun fragen, ob nicht durch die Einführung fremder Gerbstoffe nach dem Kriege wieder andere Verhältnisse eintreten werden. Dem-