

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und
Technischen Hochschule Breslau

Der Wertigkeitsbegriff

Von **W. Hüchel**

(Eingegangen am 27. Oktober 1942)

In neuerer Zeit ist verschiedentlich die Frage erörtert worden, in welcher Bedeutung der Begriff Wertigkeit gebraucht werden soll und ob es nicht angebracht ist, an seiner Stelle eine neue Begriffsdefinition zu verwenden. Eine zusammenhängende Darstellung der bei der Festlegung solcher Begriffsdefinitionen vorhandenen Schwierigkeiten ist jedoch bisher nicht gegeben worden. Diese soll im folgenden versucht werden.

Der Begriff der Wertigkeit wurde geschaffen, als die eindeutige Ermittlung der Atomgewichte durch Kombination von physikalischer und chemischer Erfahrung möglich geworden war und es nun galt, den festgelegten Begriff des Atomgewichts mit dem früher auf rein chemischer Basis gewonnenen und deshalb nach wie vor praktisch wichtigen Begriff des Äquivalentgewichts zu verknüpfen¹⁾. Die Wertigkeit wird dabei einfach als Verhältniszahl dieser beiden Größen definiert und gibt also an, wievielmals größer das Äquivalentgewicht als das Atomgewicht ist:

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

Der so definierte Begriff der Wertigkeit ist also ein rein stöchiometrischer. Er kann dementsprechend auch auf Moleküle, voran Säuren

¹⁾ Vgl. darüber Kekulé, „Neues Handwörterbuch der Chemie von H. von Fehling, I, 77—89; R. Anschütz u. A. Kekulé, II, 884. In dem Artikel von Kekulé kommt der Ausdruck Wertigkeit oder Valenz nicht vor. Der Ausdruck Wertigkeit ist von A. W. v. Hofmann in seinem Werke: „Einleitung in die moderne Chemie“ geprägt worden, der Ausdruck Valenz, der das gleiche bedeuten soll, stammt von H. Wichelhaus 1868.

und Basen, aber auch auf organische Moleküle mit mehreren gleichartigen funktionellen Gruppen übertragen werden. Die Bezeichnung „mehrwertig“ bei Säuren und Basen ist freilich später den Ausdrücken „mehrbasisch“ für Säuren und „mehrsäurig“ für Basen gewichen; bei organischen Verbindungen hat sie sich noch in der Benennung „mehrwertige Alkohole“ erhalten, wobei die Wertigkeit eines Alkohols durch die Zahl der in ihm enthaltenen Hydroxylgruppen bestimmt ist.

Während bei Säuren und Basen sowie bei organischen Verbindungen vom Typus der mehrwertigen Alkohole sich die Wertigkeit bei allen ihren Umsetzungen eindeutig ergab, mußte bei einer Anzahl von Elementen die Annahme einer konstanten Wertigkeit fallen gelassen werden.

Die Wertigkeit der Elemente wird dadurch ermittelt, daß man die Zusammensetzung ihrer Verbindungen mit zweifellos einwertigen Elementen, vor allem Wasserstoff oder Chlor, betrachtet; man hat dann die Wertigkeit gleich der Zahl dieser einwertigen Elemente in den betreffenden Verbindungen zu setzen. Unter gewissen Vorbehalten kann man auch die Zusammensetzung eines Elements mit einem mehrwertigen Element, voran dem sonst durchweg 2-wertigen Sauerstoff heranziehen. Aus der Zusammensetzung der Oxyde folgen dabei fast durchweg die gleichen Wertigkeiten wie bei den Wasserstoffverbindungen und den Chloriden. Meistens lassen sich die Oxyde auch leicht genetisch mit den Chloriden verknüpfen, indem sie entweder mit HCl in diese übergehen, oder indem aus den Chloriden durch Hydrolyse, gewöhnlich über die Hydroxyde hinweg, die Oxyde zu gewinnen sind. Die Peroxyde, die man durch ihre genetischen Beziehungen zum Wasserstoffsperoxyd erkennt, muß man dabei von der Betrachtung ausschließen.

Über diese formale Ableitung hinaus gewinnt der Wertigkeitsbegriff eine unmittelbare Veranschaulichung in der Formelsprache der Strukturlehre. Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, wird durch die Zahl der vom Kohlenstoffatom ausgehenden 4 Bindestriche veranschaulicht. Dies Bindestrichschema hat man dann, wie es naheliegt, auch auf andere Elemente übertragen. Die Zahl der von einem Atom ausgehenden Striche ist dessen Wertigkeit.

So erhielten Verbindungen „Strukturformeln“, für die Strukturbestimmungen, wie sie in der organischen Chemie durchgeführt werden, nicht verwirklicht worden waren und zum Teil auch gar nicht zu verwirklichen sind. Das Bindestrichschema der organischen Strukturchemie ist bei ihnen nur mehr ein formales Schema, das es gestattet, die Wertigkeiten der Elemente aus der „Strukturformel“ herauszulesen. Wegen des Fehlens wirklicher Strukturbestimmungen war die Aufstellung einer solchen Formel oft genug mit mehr oder weniger Willkür verbunden und dort, wo mehrwertige Atome vorkamen, auch nicht immer eindeutig vorzunehmen. Hat doch Kekulé selbst den Schwefel in der Schwefelsäure 2-wertig angenommen und die Frage diskutiert, ob die Schwefelsäure symmetrisch $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ oder unsymmetrisch, etwa $\text{H}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ zu schreiben sei. Später fiel die Entscheidung über die Wertigkeit des Schwefels in der Schwefel-

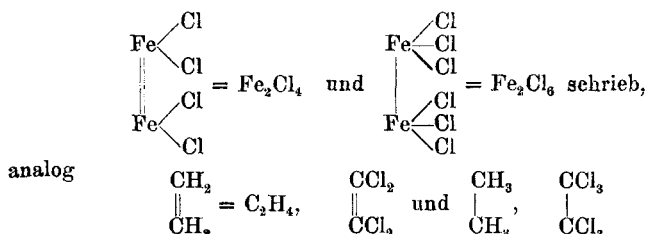
säure für die Zahl 6 auf Grund der Zusammensetzung des Schwefelsäureanhydrids SO_3 , und die Schwefelsäure erhielt die Strukturformel $\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{O} > \text{S} \leq \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$. Die Wertigkeit eines Elements in seinen Sauerstoffverbindungen, wie hier des Schwefels in der Schwefelsäure, wurde dabei letzten Endes wieder auf stöchiometrischem Wege hergeleitet. Man bediente sich dabei der Oxydationsäquivalente solcher Verbindungen, die man in geeigneten Fällen recht bequem maßanalytisch erfassen kann. Bei reduzierend wirkenden Stoffen ist das gleiche aus den ermittelten Reduktionsäquivalenten möglich. Freilich gibt es auch Fälle, in denen ein eindeutiger Rückschluß auf die Wertigkeit aus den experimentell ermittelten Oxydations- und Reduktionsäquivalenten nicht möglich ist. So kann man beispielsweise aus dem Reduktionsvermögen des Natriumdithionits (Natriumhydrosulfit) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ nichts über die Wertigkeit des in ihm enthaltenen Schwefels erfahren.

Das formale Prinzip, nach dem man bei sauerstoffhaltigen Säuren die Wertigkeit des in ihnen enthaltenen säurebildenden Elements erfährt die die Säure zur Verfügung stellen kann, ist nun einfach folgendes., Man denkt sich der Säure so viel Wasser entzogen, daß das Oxyd zurückbleibt, und berechnet dann aus der Zusammensetzung des Oxyds in der oben angegebenen Weise unter der Annahme 2-wertigen Sauerstoffs die Wertigkeit des Elements. Ist in der Säure eine ungerade Anzahl Wasserstoffatome enthalten, so muß man sich, da H_2O 2 H-Atome enthält, das Wasser aus 2 Molekülen Säure fortgenommen denken. Meistens kommt man dabei zu vernünftigen Ergebnissen. Zuweilen sind sie jedoch absurd. So müßte der Schwefel in der stark reduzierenden dithionigen Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 3-wertig sein. In der unterphosphorigen Säure folgt aus $2\text{H}_3\text{PO}_2 = \text{P}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ 1-wertiger Phosphor. Dessen Oxyd müßte $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ geschrieben werden. Es ist nun aber ganz unmöglich, eine Strukturformel H_3PO_2 mit 1-wertigem Phosphor und 2-wertigem Sauerstoff zu entwerfen. Solche Beispiele, die sich noch vermehren ließen, zeigen, daß die Wertigkeit eines Elements auf rein stöchiometrischem Wege nicht immer eindeutig zu ermitteln ist.

Ganz allgemein ergibt sich also, daß die Wertigkeit, die für ein Element auf stöchiometrischem Wege ermittelt wird, nicht immer sinnvoll zu einer Strukturformel in Beziehung gesetzt werden kann.

Daß stöchiometrische Wertigkeit und Strukturformel nicht ohne Zuhilfenahme von Vorstellungen in Beziehung zu setzen sind, die mit der Stöchiometrie nichts zu tun haben, geht aus der Art und Weise hervor, wie man bei der Aufstellung der Formeln für die Peroxyde, des Hydrazins und ähnlicher Verbindungen verfuhr. Hier half das aus der Chemie des Kohlenstoffs bekannte Prinzip der Verkettung gleichartiger Atome bei der Aufstellung der Strukturformel aus der Verlegenheit. Gleich-

zeitig ergab sich dadurch die Möglichkeit, beim Wasserstoffperoxyd die konstante Einwertigkeit des Wasserstoffs und die konstante Zweiwertigkeit des Sauerstoffs zu retten. Weiterhin konnte man das beim Wasserstoffperoxyd und Hydrazin bewährte Verfahren zur Rettung des Prinzips der konstanten Wertigkeit in Fällen benutzen, in denen die Willkür des Verfahrens, gleichwertige Atome aneinander zu ketten, direkt in die Augen sprang, z. B. den Chloriden des Eisens FeCl_2 und FeCl_3 , die man beide mit 4-wertigem Eisen



Solche Formeln erscheinen uns heute als Auswüchse der Strukturchemie. Seinerzeit hat aber selbst ein Kekulé, dem wir so klare Ausführungen über die Begriffe Äquivalent, Äquivalenz und Atomgewicht verdanken, der Lockung nicht widerstehen können, den Formalismus der Strukturlehre soweit wie möglich zu treiben. Obwohl die Art und Weise, wie Kekulé dabei verfuhr, ganz doktrinär ist, so ist es doch nicht lediglich der Wunsch, die Konsequenz der Lehre von der Atomverketzung und der Wertigkeit soweit wie möglich zu treiben, gewesen, der ihn dazu brachte. Es war vielmehr das Gefühl, daß das Gebäude der Strukturchemie so lange nicht auf festen Stützen ruhe, als der Begriff der Wertigkeit der Elemente oder, wie ihn Kekulé zuerst nannte, die Atomigkeit oder die Sättigungskapazität der Atome, ein schwankender sei. Und das war er für ihn, wenn man einem Elementaratom eine von Fall zu Fall wechselnde Sättigungskapazität zuschrieb. Nur wenn man eine einzige Zahl, wie die 4 beim Kohlenstoff, dafür angeben konnte, schien ihm der Wertigkeitsbegriff festzuliegen. Zu dieser Meinung mag ihn die damals vor erst ganz kurzer Zeit gewonnene Erkenntnis, daß von den verschiedenen möglichen Äquivalentgewichten nur ein einziges als Atomgewicht eine atom- und molekulartheoretische Bedeutung hat, gebracht haben: So wie von den verschiedenen Äquivalentgewichten nur eines dem Atom als Atomgewicht zukommt, so sollte von den verschiedenen stöchiometrischen Wertigkeiten nur eine einzige als wahre Sättigungskapazität in Betracht kommen¹⁾. Der Verwirrung, welche die

¹⁾ Vgl. dazu Kekulé: Über die Atomigkeit der Elemente. R. Anschütz u. A. Kekulé I, 227, II, 350. Dort hat im 3. Absatz Kekulé Atomgewicht und Atomigkeit als konstante unveränderliche Größen unmittelbar nebeneinandergestellt.

Schreibweise mit den Äquivalenten mit sich gebracht hatte, eben erst entronnen, wollte er nicht durch Annahme einer wechselnden Sättigungskapazität der Atome eine neue Verwirrung schaffen. Ausgesprochen hat Kekulé dies zwar nicht, doch mag es ein ihn und andere Anhänger der konstanten Wertigkeit vielleicht bewußt, vielleicht auch unbewußt leitender Gedanke gewesen sein.

Urteilen wir deswegen nicht zu hart über Kekulé und seine Zeitgenossen, wenn sie den strukturehemischen Formalismus zu weit getrieben haben. Hat doch bis in die neueste Zeit hinein, in nur wenig anderer Richtung, strukturehemischer Formalismus in der anorganischen Chemie oft genug noch Orgien gefeiert, die nur deswegen möglich waren, weil man sich nicht die Mühe nahm, darüber nachzudenken, was man mit einer Strukturformel sagen konnte und was nicht.

Daß das Prinzip der konstanten Wertigkeit nicht aufrechtzuhalten war, wurde schließlich auch eifrigsten Verfechtern offenbar. Wäre es verwirklicht gewesen, so hätte man sich damit zunächst ebenso als mit einer gegebenen Tatsache abgefunden, wie mit dem Atomgewicht; ein Atom wäre dann eben charakterisiert gewesen durch sein Gewicht und seine Wertigkeit — zwei Zahlen, mit denen man rechnen konnte, ohne nach ihrer tieferen Begründung fragen zu müssen. Die Tatsache der wechselnden Wertigkeit zwang nun aber dazu, genauer über diese eben nicht konstante, sondern wechselnde Atomeigenschaft nachzudenken und nach Erscheinungen zu suchen, die den physikalischen Inhalt der Wertigkeit genannten Zahl offenbaren konnten.

Solche Erscheinungen waren schon lange bekannt, nur waren sie auf einem der organischen Chemie fremden Boden gewachsen. Der stöchiometrische Begriff der Äquivalenz war nicht nur durch chemische Tatsachen begründet, sondern auch durch elektrische, wie bereits Faraday 1834 erkannt hatte. Die Ladung, die im elektrischen Felde durch ein Grammatom eines Elements befördert wird, ist gleich 96500 Coulomb oder ein ganzzahliges Vielfaches davon. Die Zahlen, die hierbei als Faktoren von 96500 auftreten, sind identisch mit den stöchiometrisch auf chemischem Wege bestimmten Wertigkeiten.

Sobald man nun der Elektrizität eine atomistische Struktur zuschreibt, ergibt sich die Wertigkeit der Ionen als eine elektrische Eigenschaft, nämlich als Zahl der Elementarladungen, die ein Atom trägt. Da es positive und negative Ionen gibt, erscheinen hier 2 Arten von Wertigkeiten, nämlich positive und negative; die ursprüngliche Definition der Wertigkeit sieht eine solche Unterscheidung nicht vor.

Nach den heutigen Vorstellungen vom Bau der Atome und dem Wesen der Elektrizität bedeutet positive Wertigkeit ein Weniger, negative ein Mehr von Elektronen. Die Wertigkeit ist demnach gegeben durch die Zahl der abgegebenen bzw. aufgenommenen Valenzelektronen. Das Auftreten eines Atoms in einer oder in mehreren Wertigkeitsstufen ist bestimmt durch

sein Bestreben, eine bestimmte Anzahl oder mehrere bestimmte Zahlen von Elektronen abzugeben oder aufzunehmen.

Die Vorgänge der Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen hat man weiterhin mit den auf chemischem Wege ermittelten Oxydations- und Reduktionsäquivalenten durch eine erweiterte Fassung des Begriffs der Oxydation und Reduktion verknüpft. Die Abgabe von Elektronen wird als Oxydation der Aufnahme von Sauerstoff oder dem Verlust von Wasserstoff äquivalent gesetzt, die Aufnahme von Elektronen ist der Abgabe von Sauerstoff oder der Aufnahme von Wasserstoff äquivalent. Dieses Äquivalentsetzen ist so lange widerspruchsfrei durchführbar, solange man den Sauerstoff als elektro-negatives, d. h. elektronenaufnehmendes und den Wasserstoff als elektropositives, d. h. elektronenabgebendes Element ansehen darf. Und zwar ist die Aufnahme von 1 Sauerstoffatom der Abgabe von 2 Elektronen äquivalent — der Sauerstoff ist zweiwertig negativ; der Wasserstoff entsprechend einwertig positiv.

Man hat sich gewöhnt, diese Äquivalentsetzung auch dann als zu Recht bestehend anzusehen, wenn sich eine Spaltung der Oxyde unter Bildung eines zweifach negativen Sauerstoffions nicht experimentell verwirklichen läßt, und entsprechend, wenn die Wasserstoffverbindungen nicht elektrolytisch dissoziieren.

Die Berechtigung dieser Annahme ergibt sich in vielen Fällen aus den Untersuchungen über die Dipolnatur der betreffenden Stoffe. In Oxyden erscheint der Sauerstoff als das negative Ende des Dipols; die Elektronen sind also zu ihm hinübergezogen, auch dann, wenn eine Spaltung in Ionen beim Lösen oder Schmelzen nicht erfolgt. Entsprechend ist — im allgemeinen — der Wasserstoff das positive Ende des Dipols. Auch dann, wenn die Polarität einer Bindung nicht unmittelbar experimentell bestimmt werden kann, nimmt man für sie diesen Sinn an, also

$R^+ - O$ für Oxyde, $H^+ - X$ für Wasserstoffverbindungen.

Bei dieser Auffassung ist nicht zu erwarten, daß die Wertigkeit eines Elements gegenüber Sauerstoff und Wasserstoff immer dieselbe ist. In seinen Sauerstoffverbindungen erscheint das Element als der elektropositive, in seinen Wasser-

stoffverbindungen als der elektronegative Bestandteil. Die Erfahrung zeigt zunächst, daß sich bei den Elementen der 5.—7. Gruppe des periodischen Systems die Wertigkeit gegenüber Wasserstoff und die maximale Wertigkeit gegenüber Sauerstoff sich gegenseitig zu 8 ergänzen.

Eine Erklärung dafür ergibt sich — ebenso wie eine Lösung für das Wertigkeitsproblem überhaupt — aus dem Atombau. Die betreffenden Elemente sind bestrebt, in ihrer äußersten Elektronenschale 8 Elektronen zu haben. Das kann einmal dadurch erreicht werden, daß sie ihre unvollständige Schale auffüllen, indem sie sich mit so viel Wasserstoffatomen, von denen jedes ein Elektron beisteuert, verbinden, als der äußersten Schale an 8 Elektronen fehlt. Oder aber sie lassen ihre sämtlichen Elektronen der äußersten Schale, die Valenzelektronen, zum Sauerstoff hinüberziehen. Die maximale Wertigkeit gegenüber Sauerstoff, oder noch eindeutiger, die maximale Wertigkeit gegenüber dem einwertigen elektronegativen Fluor entspricht der Zahl der Valenzelektronen. Wenn niedrigere Wertigkeiten gegenüber Sauerstoff oder die Halogenen vorkommen, betätigen sich nicht alle Valenzelektronen.

Der Wertigkeitsbegriff erscheint hiermit auf die Valenzelektronen und die Art ihrer Betätigung zurückgeführt. Die Betätigung dieser Valenzelektronen läßt sich aber nicht immer auf ein so einfaches Schema bringen, wie es oben geschehen ist. Ohne weiteres ist es bei denjenigen Verbindungen klar, die aus Ionen aufgebaut sind oder eindeutig in Ionen zerfallen. Daß die hierbei notwendige Unterscheidung von positiver und negativer Wertigkeit bei Verbindungen, aus denen Ionen nicht ohne weiteres erhalten werden können, nicht immer so konsequent durchführbar ist, wie es nach den oben angeführten Beispielen der Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen scheinen könnte, zeigt sich, wenn man im periodischen System von rechts nach der Mitte hin zu geht. Dabei kommt man auf das Problem der Wertigkeit in den organischen Verbindungen, von denen es seinen Ausgang genommen hatte, zurück, denn der Kohlenstoff steht in der mittleren, der 4. Gruppe des periodischen Systems.

Wenn man die oben gegebene Betrachtungsweise konsequent durchführt, so kommt für den Kohlenstoff im CCl_4 die positive Wertigkeit 4, im CH_4 die negative Wertigkeit 4 heraus. Hin-

sichtlich der Polarität der C-Cl-Bindung kann auf Grund von Dipolmessungen an organischen Halogeniden kein Zweifel bestehen. Wohl aber kann man sich fragen, ob die Auffassung $C^- - ^+H$ berechtigt ist. Denn wenn man über den Kohlenstoff hinaus weiter nach links im periodischen System fortschreitet, gelangt man schließlich zum Lithiumhydrid LiH, in dem der Wasserstoff zweifellos der elektronegative Bestandteil ist. Und vollends verliert die Polarität der Bindung einen Sinn, wenn der Kohlenstoff mit seinesgleichen verbunden ist.

Die Bindung wird durch 2 Elektronen besorgt, die in gleicher Weise beiden Kohlenstoffatomen zugehören.

Dem Begriff der Äquivalenz, auf den der Begriff der Wertigkeit zurückgeht, ist die Gegensätzlichkeit, wie sie in der positiven und negativen Wertigkeit hervortritt, fremd¹⁾. Man spricht voneinander äquivalenten Säuren und Basen und versteht unter den Äquivalentgewichtszahlen sowohl äquivalente Mengen verschiedener Säuren, die gleichviel ionisierbaren Wasserstoff enthalten, wie eine bestimmte Menge einer Säure, die einer bestimmten Menge Base äquivalent ist. Also sowohl die gegenseitige Vertretbarkeit der Säuren wie die gegenseitige Kompensation von Säure und Base bei der Neutralisation wird darunter verstanden, bei der sich der elektropositive Wasserstoff und das elektronegative Hydroxyl zu elektrisch neutralem Wasser verbinden.

Äquivalent ist das, was gleiche Wertigkeiten hat — ist die Wertigkeit gleicher Art (von gleichem Vorzeichen), so können sich die Elemente bzw. Ionen gegenseitig vertreten; ist sie verschiedener Art (von entgegengesetztem Vorzeichen) so können sich die Elemente bzw. Ionen im äquivalenten Mengenverhältnis zu einer Verbindung vereinigen.

¹⁾ Bei der Einführung des Ausdrucks Äquivalent, die Wollaston 1814 vorgenommen hat, ist entgegen dem etymologischen Sinn des Wortes *aequivalens* diese Gegensätzlichkeit von vornherein absichtlich nicht berücksichtigt worden. Seitdem bezeichnet man nicht nur 36,5 g HCl, 49,04 g H₂SO₄, 63,0 g HNO₃ als einander äquivalent, sondern auch 36,5 g HCl und 40,0 g NaOH, 63,0 g HNO₃ und 56,1 g KOH usw. Kekulé hat diese Definition später als eine zu Begriffsverwirrungen führende Festlegung des Begriffes Äquivalenz bezeichnet. Damit hat er aber nur insofern recht, als daraufhin die Begriffe Äquivalent und Atomgewicht nicht immer auseinandergehalten wurden.

Bei der Vereinigung können Elektronen von einem Element zum anderen vollständig übergehen, dann hat man eine heteropolare Verbindung, z. B. NaCl. Erfolgt ein solcher Übergang nicht, so bleibt ein Elektronenpaar (oder auch mehrere Elektronenpaare) gemeinsam.

Dabei kann das Elektronenpaar mehr oder weniger stark zu dem einen der beiden Elemente hinübergezogen sein; dann liegt eine polare Bindung vor, und man kann in der Verbindung das eine Element als positiv, das andere als negativ bezeichnen und somit genau wie bei den Elementen in einer heteropolaren Verbindung von einer positiven Wertigkeit des einen und einer negativen des anderen sprechen. Verteilt sich aber das Elektronenpaar gleichmäßig zwischen den sich bindenden Elementen, so verliert zwar der Begriff der positiven und negativen Wertigkeit seinen Sinn, aber nicht der Begriff der Äquivalenz: Ein einwertiges Element oder Radikal kann ein anderes einwertiges vertreten. Diese Vertretung im Molekülverbande kann auch dann statthaben, wenn in anderen Verbindungen das eine Element ausgesprochen elektropositiv, das andere ausgesprochen elektronegativ ist, wie H und Cl in organischen Verbindungen.

In solchen Verbindungen können sowohl Elemente und Gruppen, die sonst eine Wertigkeit verschiedener Art besitzen, sich gegenseitig vertreten, wie Elemente und Gruppen, die eine Wertigkeit gleicher Art besitzen, sich in äquivalenten Mengen vereinigen.

Führt man nunmehr wieder die Wertigkeit auf die Valenzelektronen zurück, so kann man sagen:

Gleichwertig oder äquivalent ist, was bei der Bildung von Verbindungen die gleiche Anzahl von Valenzelektronen abgibt, oder aufnimmt, oder zur Bildung einer elektroneutralen Verbindung für die Bindung zur Verfügung stellt.

Die Wertigkeit eines Elements in einer Verbindung ist also gleich der Zahl der Valenzelektronen, die es abgibt (+ -Wertigkeit) oder aufnimmt (— -Wertigkeit) oder zur Bindung eines elektroneutralen Atoms oder einer ebensolchen Gruppe zur Verfügung stellt. Inwieweit dabei die Elektronen von einem zum anderen Atom hinübergezogen werden, ist für die die Wertigkeit ausdrückende Zahl belanglos.

Darauf, daß ein elektroneutrales Atom gebunden wird, muß allerdings besonders hingewiesen werden: Die Äquivalenzbeziehungen sind stets nur zwischen elektroneutralen Atomen und Molekülen aufzustellen. Beispielsweise ändert sich die 3-Wertigkeit des Stickstoffs bei der Reaktion $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ nicht, wenn an das NH_3 noch ein H-Ion unter Bildung von NH_4^+ herantritt, obwohl in dem Ion NH_4^+ der Stickstoff zur Bindung der 4 H alle seine 5 Valenzelektronen zur Verfügung stellt. Ebenso wenig ändert sich etwa die 3-Wertigkeit des Bors beim Übergang von BF_3 in BF_4^- durch Anlagerung von F^- . Das kann man daran erkennen, daß die Oxydationsstufen des N und B dabei unverändert bleiben. Um NH_4Cl und NH_3 zu oxydieren, sind gleich viel Oxydationsäquivalente erforderlich. Allgemein gilt die Regel: Treten zwei Verbindungen 1. Ordnung zu einer Verbindung höherer Ordnung zusammen, so ändert sich die Wertigkeit der Elemente nicht.

Aus der Zusammensetzung und aus dem chemischen Verhalten einer Verbindung läßt sich nun aber nicht immer eindeutig ableiten, wieviel Valenzelektronen die darin enthaltenen Elemente zur Herstellung chemischer Bindungen betätigen. Es läßt sich nicht immer ohne weiteres aus Oxydations- und Reduktionsäquivalenten die Wertigkeit eines Elements in dem oben definierten Sinne ermitteln. Welcher Art die Schwierigkeiten sind, die hier auftreten, zeigt sich schon am Beispiel des Wasserstoffsuperoxyds. Ein Atom Sauerstoff ist nötig, um Wasser zu Wasserstoffperoxyd zu oxydieren, zwei Atome Wasserstoff sind umgekehrt erforderlich, um Wasserstoffperoxyd zu Wasser zu reduzieren; man könnte daraus schließen, daß das im Wasser enthaltene Sauerstoffatom im Wasserstoffperoxyd vierwertig geworden ist. Eine entsprechende Formel $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \text{>O}=\text{O}$ ist auch in Vorschlag gebracht worden. Aber mit gleichem Rechte müßte man bei der Oxydation von CH_4 zu Methanol CH_4O auf eine Zunahme der Wertigkeit des C von 4 auf 6 schließen, oder bei der Oxydation von NH_3 zu Hydroxylamin NH_3O auf eine Änderung der Wertigkeit des N auf von 3 auf 5. Zur Vermeidung solcher Fehlschlüsse müssen besondere Versuche über die Bindungsart des bei der Oxydation in die Verbindung ein-

getretenen Sauerstoffatoms Aufschluß geben. Wenn sich der eintretende Sauerstoff gleichzeitig an ein Wasserstoffatom der oxydierten Verbindung kettet, also eine OH-Gruppe entsteht, ändert sich an der Wertigkeit des nach der Oxydation die OH-Gruppe tragenden Elements beim Oxydationsvorgang nichts. Die einwertige OH-Gruppe ist an Stelle des einwertigen Wasserstoffs getreten. Hatte vorher der Wasserstoff ein Elektron zur Bindung zur Verfügung gestellt, so tut jetzt das gleiche die OH-Gruppe. Von den 7 Elektronen der letzteren dient eines zur Herstellung der chemischen Bindung O—OH bzw. C—OH bzw. N—OH. Die OH-Gruppe ist dem Wasserstoffatom „äquivalent“, da dieses ebenfalls nur ein Elektron zur Bindung beisteuert.

Nicht immer läßt sich aus dem chemischen Verhalten die Bildung einer Hydroxylgruppe durch das Experiment nachweisen. Auch muß damit gerechnet werden, daß bei den chemischen Reaktionen, die zum Nachweis der OH-Gruppe dienen sollen, Bindungsverschiebungen eintreten.

So scheint z. B. bei der phosphorigen Säure deren glatte Bildung aus PCl_3 bei der Hydrolyse im Verein mit der allbekannten Tatsache, daß Hydrolyse nicht mit Oxydation oder Reduktion verbunden ist, die Formel $\text{P}(\text{OH})_3$ und die Dreiwertigkeit des Phosphors zu beweisen. Auch das Reduktions- bzw. Oxydationsvermögen der phosphorigen Säure steht damit im Einklang, da 1 O nötig ist, um sie zu P_2O_5 zu oxydieren oder 6 H nötig sind, um sie zu PH_3 zu reduzieren.

Die Wertigkeit 3 für den Phosphor leitet sich auch rein formal bei $\text{P}(\text{OH})_3$ dadurch her, daß man sich $\text{P}(\text{OH})_3$ Wasser bis zur Bildung des Oxyds P_2O_3 entzogen denkt. Macht man das gleiche bei der unterphosphorigen Säure $2\text{H}_3\text{PO}_2 - 3\text{H}_2\text{O}$, so folgt für den Phosphor daraus die Wertigkeit 1 (vgl. oben).

Mit einwertigem P kann man aber, auch wenn man soviel H wie möglich an den O kettet, eine Verbindung H_3PO_2 nicht formulieren. Es bleibt also nur übrig eine höhere Wertigkeit, d. h. die Beteiligung von mehr als 1 Valenzelektron des P, für den Phosphor in H_3PO_2 anzunehmen. Die Unzulänglichkeit der formalen Ableitung der Wertigkeit bei Verbindungen, die gleichzeitig H und O enthalten, tritt damit klar zutage. Man

kann schreiben $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \rangle \text{P} \text{---} \text{H}$ mit dreiwertigem und $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rangle \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} \leftarrow$

mit fünfwertigem Phosphor. Man muß dabei eben ein oder 2 H am P gebunden annehmen. Sobald man das aber tut, wird für die phosphorige Säure neben der Formel $P(OH)_3$ mit dreiwertigem auch eine Formel $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > P < \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}$ mit fünfwertigem P diskutierbar.

Der Grund, weshalb hier und in ähnlich gelagerten Fällen die Ermittlung der Wertigkeit mit Hilfe von Oxydations- und Reduktionsversuchen versagt, ist darin zu suchen, daß der Wasserstoff bei der Reduktion nicht immer nur an den Sauerstoff geht, sondern auch an den P und an andere Elemente, z. B. N treten kann.

Ist es aber auf irgendeine Weise möglich, die Konstitution einer Verbindung wie H_3PO_2 festzulegen, so folgen aus dem Strukturbild die Wertigkeiten der in ihr enthaltenen Elemente; man kann daraus ablesen, wieviel Valenzelektronen es zur Verfügung stellt. Durch stöchiometrische Oxydations- und Reduktionsbetrachtungen kann man aber diese aus dem eben angegebenen Grunde nicht ermitteln.

Eine Aufteilung der Wertigkeiten in positive und negative führt bei Verbindungen wie H_3PO_2 ebenso wie bei den Kohlenstoffverbindungen, etwa H_2CO , zu unlösbaren Widersprüchen. Oder man muß je nach Belieben den an das Element gebundenen Wasserstoff bald als einwertig positiv, bald als einwertig negativ ansehen.

Auf eine konsequente Durchführung des Wertigkeitsbegriffes muß man also in solchen Fällen verzichten.

Die Erkenntnis, daß ein Begriff, der sich wie die Wertigkeit als so leistungsfähig in der Wissenschaft erwiesen hat, nicht bis in die letzten Konsequenzen hinein verfolgt werden kann, vielmehr in seiner Anwendbarkeit beschränkt ist, ist mit einem Gefühl der Enttäuschung verbunden. Es bleibt ein unbefriedigendes Gefühl zumal für denjenigen, der die Aufstellung klarer, bis in ihre letzten Konsequenzen hinein verfolgbare Begriffe als integrierenden Bestandteil einer Wissenschaft ansieht. Zumal für Forscher, die sich mit Vorliebe des deduktiven Verfahrens bedienen, stehen klare Begriffe an der Spitze ihrer Betrachtungen. Es kann daher nicht verwundern, wenn Versuche gemacht worden sind, die dahin gehen, den Wertigkeits-

begriff zweckmäßig abzuändern, oder ihn überhaupt aufzugeben und andere Begriffe an seine Stelle zu setzen.

Gerade in neuester Zeit sind Versuche in dieser Richtung unternommen worden, die teilweise auf F. Arndt zurückgehen, von B. Eistert ausgebaut, von E. Müller übernommen und schließlich von G. Schwarzenbach zur Grundlage eines chemischen Systems gemacht worden sind.

In folgendem soll geprüft werden, inwieweit die neuen Begriffsvorstellungen geeignet sind, den klassischen Wertigkeitsbegriff zu verdrängen, und nachgewiesen werden, wie weit ihre Leistungsfähigkeit geht.

Die Wertigkeit wird neuerdings ohne Rücksicht auf die historische Entwicklung des Begriffes von B. Eistert¹⁾ und E. Müller²⁾ als der Ladungszustand eines Atoms definiert. Der Begriff Ladungszustand ist nur dann eindeutig und klar, wenn es sich um Atome in Verbindungen handelt, die ionisierbar sind, und wenn die Ladung tragenden Atome als Ionen im elektrischen Felde wandern. Für alle anderen Fälle ist der Begriff Ladungszustand nicht scharf umrissen und muß daher noch besonders erklärt werden.

Das Bedürfnis nach einer Erweiterung des Anwendungsbereiches des Begriffes Wertigkeit in dieser Form liegt nach G. Schwarzenbach³⁾ deshalb vor, weil im allgemeinen eine Elektronenpaarbindung polar ist und man häufig kein Mittel hat, um zwischen einer solchen und einer Ionenbindung zu unterscheiden. Deshalb hat zuerst F. Arndt⁴⁾ den Wertigkeitsbegriff auf „kryptoionische“ Verbindungen übertragen, in denen die Polarität der einzelnen Bindungen sicher feststeht; er dachte sich diese in dem Sinne ionisiert, daß das positive Ende des Dipols als Kation, das negative als Anion erscheint. Demnach ist im Wasser der Wasserstoff einwertig positiv, der Sauerstoff zweiwertig negativ $\text{H} \diagdown \text{O} \diagup \text{H} = 2 \text{H}^+ + \text{O}^{2-}$. Schwarzenbach³⁾ führt eine solche schematische Zerlegung

¹⁾ B. Eistert, Tautomerie u. Mesomerie S. 21.

²⁾ E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie S. 7 Anm. 3.

³⁾ G. Schwarzenbach, Allg. u. anorg. Chem. S. 82.

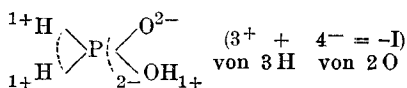
⁴⁾ Vgl. B. Eistert, a. a. O.

„auf dem Papier aus Gründen der Systematik“ nun ganz allgemein nach folgendem Prinzip durch.

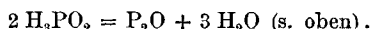
Kennt man die Strukturformel einer Verbindung, so denkt man sich die Verbindung so in Einzelionen zerlegt, daß die weniger metallischen Atome zu negativen Ionen werden. Was dann an Ladung an den elementaren Ionen hängen bleibt, ist die Wertigkeit des betreffenden Elements.

(Halogene, Cyan sind dabei stets $-I$ -wertig; O, S $-II$ -wertig; N, P $-III$ -wertig; C $-IV$ -wertig; H $+I$ -wertig).

Um gleich ein kompliziertes Beispiel zu geben, berechnet sich so aus der Formel der unterphosphorigen Säure H_3PO_2 die Wertigkeit des Phosphors zu $+I$; sie wird kompensiert durch $-I$, da das Molekül H_3PO_2 ungeladen ist.

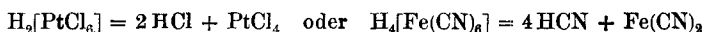


Das Ergebnis ist genau dasselbe, das man ohne Kenntnis der Strukturformel erhält, wenn man sich eine sauerstoffhaltige Säureformel durch Entzug von Wasser auf ihr Oxyd zurückgeführt denkt:



Diese Wertigkeit hat insofern praktische Bedeutung, als sie für Oxydations- und Reduktionsreaktionen angibt, wieviel Oxydationsäquivalente eine Verbindung zur Verfügung stellt.

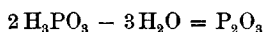
Man kann ohne Kenntnis irgendwelcher Strukturformeln auch für Atome in nicht oder nur teilweise sauerstoffhaltigen Komplexen die Wertigkeit berechnen, indem man sich in der komplexen Säure den Wasserstoff mit dem komplexbildenden Element oder Radikal als Wasserstoffverbindung ausgetreten denkt, z. B. bei



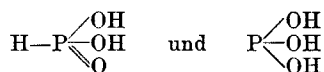
und dann die Wertigkeit des Zentralatoms aus der Zusammensetzung der binären Verbindung ohne weiteres abliest.

Für die Ableitung der Wertigkeit ist also die Kenntnis der Strukturformel nicht erforderlich. Daher braucht auch von vornherein kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Wertigkeit und Strukturformel vorhanden zu sein; tatsächlich besteht ein

solcher auch nicht. Beispielsweise folgt aus der Bruttoformel der phosphorigen Säure H_3PO_3 nach dem Schema



die Wertigkeit +III für den Phosphor; die gleiche Wertigkeit läßt sich nach dem Schema von Schwarzenbach aus den beiden Formeln



herleiten.

Bei der formalen Ableitung der Wertigkeit nach Schwarzenbach berührt es eigentümlich, daß ein Element in einer Verbindung unter Umständen gleichzeitig positive und negative Wertigkeit betätigen kann, so der Phosphor in der unterphosphorigen Säure 3 positive Wertigkeiten gegenüber dem Sauerstoff und 2 negative gegenüber dem Wasserstoff. Die konsequente Durchführung dieses Gedankens führt zu Folgerungen, die erkennen lassen, wie schematisch diese Betrachtungsweise ist; so ergibt sich beispielsweise, daß im Methylenechlorid CH_2Cl_2 der Kohlenstoff gleichzeitig zwei positive und zwei negative Wertigkeiten betätigt, sein Ladungszustand und damit seine Wertigkeit = 0 ist.

Daß das Schema der Ableitung der Wertigkeiten aus den Substanzformeln nicht immer anwendbar ist, gibt auch Schwarzenbach zu. Sobald unpolare Bindungen vorkommen, ist es zu revidieren. Als Beispiel führt Schwarzenbach die Peroxyde an. In diesen ist nach ihm der Sauerstoff -I-wertig, da die O-O-Bindung als unpolar bei der Berechnung auszuschneiden hat.

In diesen und ähnlich gelagerten Fällen führt aber die Berechnung der Wertigkeit zu Zahlen, die weder eine praktische noch eine theoretische Bedeutung haben. Danach würde nämlich in der Reihe NH_3 , $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ der Stickstoff der Reihe nach -III-, -II- und -I-wertig sein. D. h. die Wertigkeit als nach einem formalen Schema auszurechnender Ladungszustand kann hier alle möglichen Werte annehmen. Genau so kommt man bei den Kohlenstoffverbindungen in die Enge.

Deshalb hält es Schwarzenbach auch für unzweckmäßig bei den Kohlenstoffverbindungen die Wertigkeit des Atoms abzuleiten. (Dann darf man aber auch die Ableitung nicht

beim peroxydischen Sauerstoff durchführen und diesen als $-I$ -wertig bezeichnen!).

An die Stelle der Wertigkeit soll daher bei unpolaren und wenig polaren Verbindungen der Begriff der Bindigkeit treten.

Die Bindigkeit wird von Eistert¹⁾ als die Anzahl der zwischen zwei Atomen anteiligen Elektronenpaare definiert. Schwarzenbach²⁾ definiert sie etwas umständlicher, aber im Grunde genommen in genau demselben Sinne. E. Müller³⁾ setzt beim Kohlenstoff einfach Bindigkeit statt des früheren Ausdrucks Wertigkeit, ohne sie im einzelnen zu definieren.

Die Definition erscheint klar und eindeutig. Was folgt daraus für die einzelnen Elemente, wenn wir verschiedene ihrer Verbindungen betrachten?

Der Kohlenstoff bekommt in den organischen Verbindungen der aliphatischen und alicyclischen Reihe die konstante Bindigkeit 4, genau so wie er früher durchweg als 4-wertig bezeichnet wurde.

Der Stickstoff ist 3-bindig im Ammoniak und in den Aminen, 4-bindig im Ammonium und in den Aminoxyden. Der Sauerstoff ist 2-bindig in den Alkoholen und in den Carbonylverbindungen, 1-bindig in den Aminoxyden, im Sulfation und in anderen sauerstoffhaltigen Anionen, 3-bindig in den Oxoniumverbindungen.

Der Schwefel ist 6-bindig im SF_6 , 4-bindig in der Schwefelsäure und in den Sulfonen, 3-bindig in den Sulfoxyden und im Schwefeltrioxyd, 2-bindig in Schwefelwasserstoff; im Thiosulfat ist ein S-Atom, das zentrale, 4-bindig, das andere 1-bindig. Der Phosphor ist 3-bindig in PH_3 und PCl_3 , 4-bindig in $POCl_3$ und Phosphinoxyden, aber auch in der unterphosphorigen Säure und der phosphorigen Säure, 5-bindig in PCl_5 und PF_5 .

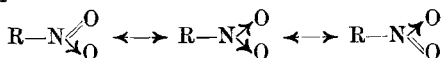
Die Bindigkeit eines Elements ist mithin häufig eine sehr variable Zahl; sie ist stärkeren Schwankungen unterworfen als die Wertigkeit, wie sie in der klassischen organischen Chemie vorkommt, und gehorcht auch nicht so einfachen Gesetzmäßigkeiten: Beim S kommen nur die geraden Wertigkeiten 2, 4, 6 vor; die Wertigkeiten beim N und P 3 und 5, ergänzen sich

¹⁾ A. a. O. S. 21.

²⁾ A. a. O. S. 72.

³⁾ A. a. O. S. 7, Anm. 3.

zu 8, O ist stets 2-wertig. Überdies ist bei gleicher Bindigkeit die Bindungsart oft ganz verschieden, z. B. sind in den Aminoxyden 3 Bindungen des N einfache Bindungen, eine ist halbpolar, in den Ammoniumverbindungen sind alle 4 Bindungen einfach. Eine Ableitung von Formeln auf Grund bestimmter, für die Elemente geltender Bindigkeiten ist also nicht möglich; man kann nur umgekehrt die Bindigkeit aus der Formel herauslesen. Aber auch dies ist nicht immer möglich. Abgesehen von Fällen wie CO, NO, N₂O, in denen auch der klassische Begriff der Wertigkeit nicht anzubringen ist, wird der Begriff der Bindigkeit sehr häufig dort unscharf, wo Mesomerie eine Rolle spielt. Im Benzol könnte man sich zwar schließlich damit begnügen, daß der Kohlenstoff 3-bindig ist, indem man die 6 π -Elektronen bei der Bindigkeit einfach nicht mitzählt. Aber bereits die Frage, welche Bindigkeit im Schwefeldioxyd dem Schwefel zukommt, läßt sich nicht beantworten. Nur für die Grenzformeln lassen sich zwar die Bindigkeiten angeben, sie fallen aber für die verschiedenen Grenzformeln verschieden aus. In der von Schwarzenbach¹⁾ gegebenen Elektronenformel $\ddot{O} : S : \ddot{O} :$ oder $O = S \rightarrow O$ ist der Schwefel 3-bindig. In der Grenzformel mit 2 Doppelbindungen $O = S = O$ ist er 4-bindig. In der Grenzformel mit $\ddot{O} : S : \ddot{O} :$ oder $O \leftarrow S \rightarrow O$ ist er 2-bindig. Weiter läßt sich die 4-Bindigkeit des Kohlenstoffs im Carbonation nicht aus einer Formel herleiten, in der sämtliche 3 Sauerstoffatome gleichartig gebunden sind. Für die Nitrogruppe ergibt sich aus der Formel $R - N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ für den Stickstoff 4-Bindigkeit; in Wirklichkeit sind aber beide Sauerstoffatome gleichberechtigt, entsprechend der Mesomerie zwischen den Grenzformeln



Eine Bindigkeit des Stickstoffs, die angibt, wieviel Elektronenpaare am N anteilig sind, läßt sich also nicht angeben. Sie hat nur für die Grenzformeln einen Sinn.

Der Anwendungsbereich des Begriffs Bindigkeit ist also beschränkt. Es steht damit nicht anders als mit dem klassi-

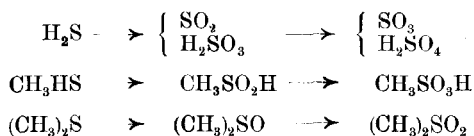
¹⁾ A. a. O. S. 219.

schen Wertigkeitsbegriff und dem Begriff der Wertigkeit, wie er von Eistert, Müller und Schwarzenbach definiert wird. Ein universell anwendbarer Begriff ist mit der Einführung der Bindigkeit nicht geschaffen.

Die Bindigkeit wird stets aus einer fertigen Strukturformel herausgelesen. Es ist, wenn man von Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen absieht, nicht möglich, wegen der wechselnden Bindigkeit der übrigen Elemente umgekehrt Strukturformeln aus den für die einzelnen Elemente geltigen Bindigkeiten abzuleiten, es sei denn, daß man zusätzlich spezielle Anweisungen gibt, in welchen Fällen die verschiedenen für Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel usw. festgestellten Bindigkeiten Geltung haben sollen.

Demgegenüber muß man feststellen, daß man mit Hilfe des klassischen Wertigkeitsbegriffs die Strukturformeln der organischen Verbindungen auf Grund ganz einfacher Prinzipien, die jeder Anfänger anwenden kann, hat ableiten können. Zwar bereitet auch hier der Wechsel der Wertigkeit einige Schwierigkeiten, die aber leicht zu überwinden sind. Man braucht nämlich nur auf die anorganischen Verbindungen zurückzugehen, von denen die organischen Verbindungen sich ableiten.

So erscheint der Stickstoff in den vom Ammoniak und in den von der salpetrigen Säure ableitenden Verbindungen 3-wertig, in den von der Salpetersäure sich ableitenden 5-wertig. Der Schwefel ist 2-wertig in den Verbindungen, die sich von Schwefelwasserstoff ableiten, 4-wertig in den von SO_2 bzw. der schwefeligen Säure sich ableitenden, 6-wertig in den von der Schwefelsäure sich ableitenden. Die Analogien in den Oxydationsvorgängen



sind schon dem Anfänger verständlich zu machen. Verfährt man in dieser Weise, so wird man sich nur in den seltensten Fällen in der Anordnung der Atome irren.

Was dabei nicht richtig herauskommt, ist die Verteilung der Elektronen, wenn man die Bindestriche

der klassischen Formeln, die zur Veranschaulichung und zum Abzählen der Wertigkeiten dienen, einfach mit Elektronenpaaren identifiziert. Man kann aber, nachdem man einmal eine klassische Formel aufgestellt hat, diese leicht in die Sprache der Elektronentheorie übersetzen, indem man sie revidiert: Die Elektronen müssen so verteilt werden, daß für jedes Atom die Oktettregel erfüllt ist. Auch bei dieser Revision wird man sich in den seltensten Fällen irren.

Falls Mesomerie vorliegt, erhält man so Grenzformeln. Zu diesen können unter Umständen noch weitere Grenzformeln hinzutreten, bei denen die Oktettregel nicht erfüllt ist, indem die Zahl 8 für einzelne Atome unterschritten, aber niemals überschritten wird.

Keiner der drei Begriffe: Wertigkeit im klassischen Sinne, Wertigkeit im Sinne der neuen Definition von Eistert, Müller und Schwarzenbach, und Bindigkeit läßt sich als ein allgemeiner Begriff konsequent anwenden, selbst wenn man von Sonderfällen CO, NO und ähnlichen absieht. Für bestimmte Gebiete sind alle diese Begriffe scharf umrissen, die Definitionen eindeutig. Aber man darf über diese Gebiete nicht hinausgehen. Sonst verwickelt man sich entweder in Widersprüche, oder man weiß mit den Definitionen nichts mehr anzufangen. Man bereitet sich selber unnötige Schwierigkeiten und erschöpft sich in schematischen Spitzfindigkeiten, wenn man mit Gewalt die Unzulänglichkeiten der Begriffsbildung beseitigen will. Die Ursache dieser Unzulänglichkeiten ist letzten Endes in folgendem zu suchen. Die Zahl der Valenzelektronen bestimmt zwar die Verbindungsmöglichkeiten der Atome, aber selbst, wenn man an der Regel festhält, daß eine Bindung durch paarweises Zusammenwirken von Elektronen zustande kommt, ist dadurch die Strukturformel nicht eindeutig festgelegt. Der Grund dafür ist einmal, daß sich nicht alle Valenzelektronen zu betätigen brauchen (in einer Formel $\text{H}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{---} \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ tun sie es

beim P, in $\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{---} \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ nicht), und daß verschiedene Bindungsarten schon bei der Bindung durch ein Elektronenpaar mög-

lich sind, nämlich die homöopolare einfache Bindung und die halbpolare Bindung.

Diskussionen über die Durchführung eines „Valenzschemas“, wie die Anwendung irgendeines der drei obengenannten Begriffe genannt werden möge, müssen daher unfruchtbar bleiben. Anregungen für die experimentelle Forschung ergaben sich nicht daraus. Wenn man sich auf den modernen Standpunkt bei der Untersuchung der chemischen Bindung stellt, so fließen solche Anregungen aus der konkreten Frage nach der Beteiligung der Valenzelektronen an den chemischen Bindungen, die unabhängig davon ist, in welches unzulängliche Schema man sie hineinzupressen sich bemüht.