

Zum Begriffe der chemischen Valenz

von

Dr. Jean Billitzer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jänner 1904.)

In letzter Zeit mehren sich die Versuche,¹ der Valenzlehre etwas von dem Unbefriedigenden und Unzureichenden zu nehmen, dessen sie voll ist und indem sich das Interesse der Chemiker auf den Ausbau dieses leitenden Prinzips konzentriert, werden die verschiedensten Richtungen eingeschlagen, der Lösung des Problems näher zu kommen. In fast allen Versuchen herrscht aber die Tendenz vor, die Valenz der Elemente als eine konstante Größe zu betrachten, die Verbindungen, in denen sich die Elemente mit geringerer Anzahl von Affinitäten beteiligen, als ungesättigt hinzustellen, also ein unveränderliches Sättigungsvermögen vorauszusetzen und Gründe zu finden, warum es sich in speziellen Fällen nicht voll betätigt.

Darnach müßte jedes Element eine prädominierende Valenz besitzen, unter allen Umständen alle seine Affinitäts-einheiten zu betätigen suchen und die Bildung der gesättigten Verbindung sollte mit größter Abnahme der freien Energie erfolgen. Dies wäre aber nur möglich, wenn die chemische Affinität etwa mit Gravitationskräften oder überhaupt mit Energieäußerungen Ähnlichkeiten aufweisen würde, die von der Temperatur unbeeinflusst bleiben. Da aber die Arbeit, welche

¹ Vergl. Abegg, Videnskabs selskabets Skrifter No 12, Kristiania 1902. — Spiegel, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 29, 365. — Hinrichsen, Zeitschr. f. phys. Chemie, 39, 304 (1902). — Thiele, Lieb. Ann. 306, 87, 308, 213. — Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 20, 453. — Werner, Lieb. Ann. 322, 261 (1902). — Abegg, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 39, 330 (1904).

bei einer chemischen Verbindung gewonnen werden kann und die Konstitution der Verbindung eine Funktion der Temperatur ist, bei welcher sie sich abspielt, kann man von keiner prädominierenden Valenz sprechen.

Selbst die eifrigsten Vertreter der konstanten Valenz werden sich ja kaum dazu verstehen, Kohlenstoff bei hoher Temperatur als vierwertig anzusprechen, wenn sie beobachten, daß unter diesen Verhältnissen nur Verbindungen entstehen, in denen der Kohlenstoff zwei Valenzen ausübt, Verbindungen des vierwertigen Kohlenstoffes aber in die des zweiwertigen übergehen. So bildet sich bei genügend hoher Temperatur quantitativ Kohlenoxyd aus Kohlensäure und es entsteht Acetylen aus Methan, Äthan, Äthylen etc.

Ist man aber dadurch gezwungen, die Valenz als etwas Wechselndes aufzufassen, so könnte es scheinen, als hätte dieser Begriff überhaupt die Existenzberechtigung verloren und als hieße es nur den Ausdruck des Gesetzes der multiplen Proportionen in einem Worte zusammenzufassen, wenn man von einer variablen chemischen Valenz spricht.

Diesem Vorwurfe wird man aber entgehen, wenn man eine Gesetzmäßigkeit für den Wechsel der Valenz findet, die mehr auszusagen vermag als das Gesetz der multiplen Proportionen für sich allein.

I.

Vom Standpunkte der Thermodynamik und dem Gesetze der multiplen Proportionen müssen wir jeder nur denkbaren chemischen Verbindung auch eine bestimmte Existenzfähigkeit zusprechen, wenn wir nur die Bedingungen realisieren können, unter denen sie sich bildet. Der Valenz eines elementaren Atomes ist a priori keine Grenze gesetzt, doch wird die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Verbindung, in welcher einem Elemente eine sehr große Valenz zukommt, sehr klein.

Vermag ein Element mit einem zweiten unter bestimmten Verhältnissen mehrere Verbindungen in mehreren Valenzstufen zu liefern, so können sie gleichzeitig entstehen und nebeneinander bestehen, wenn die Arbeiten, die bei ihrer

Bildung gewonnen werden können, nicht allzu verschieden sind. So bildet sich Kohlenoxyd neben Kohlensäure bei Temperaturen von 2000 bis 4000° aus den Elementen und es stellt sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand her, der durch Druck (Konzentration) und Temperatur bestimmt ist. Der Kohlenstoff betätigt sich also gleichzeitig in zwei Valenzstufen und es hat nur dann einen Sinn, ihm eine bestimmte Valenz zuzuschreiben, wenn die Bildung von CO_2 oder die von CO vollständig oder zumindestens besonders bevorzugt ist. Unterhalb 1500° und 0·001 Atm. entfaltet der Kohlenstoff dem Sauerstoff gegenüber vier Valenzen, oberhalb 4000° bei demselben Drucke übt er nur mehr zwei Valenzen aus (vorausgesetzt, daß O mindestens zweiwertig bleibt), während er etwas über 2000° bei demselben Druck ebensogut als zweiwertiges wie als vierwertiges Element in Aktion tritt.

In ähnlicher Weise bildet sich im Flammenbogen zwischen Kohlenelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre Acetylen, während Methan, Äthan, Äthylen etc. unter denselben Bedingungen in Acetylen übergehen. Bei niedrigeren Temperaturen sind wieder die Verbindungen des vierwertigen Kohlenstoffes die beständigsten und sie bilden sich aus Acetylen, wenn man die Gase mit Wasserstoff gemengt über Platinschwamm leitet, Acetylen mit Reduktionsmitteln behandelt oder sie der elektrolytischen Reduktion unterwirft. Ja, es fragt sich, ob Calciumcarbid z. B. nicht im Momente des Entstehens als eine Verbindung des einwertigen Kohlenstoffes anzusehen ist, die erst später in ein typisches Acetylderivat übergeht.

Jedenfalls sind sowohl CaC_2 wie C_2H_2 , CO , CS u. s. f. bei den Temperatur- und Druckverhältnissen, unter denen sie die stabilsten Verbindungen sind, unbedingt auch als gesättigte¹ Verbindungen anzusehen. Ungesättigt werden sie erst bei tieferen Temperaturen, wenn der Kohlenstoff, den sie enthalten, wieder vier Valenzen

¹ Denn gesättigt muß man eine Verbindung nennen, die aus zwei Elementen besteht, sobald von dem einen Elemente nichts mehr aufgenommen werden kann. Dieses Verhältnis ändert sich mit der Temperatur; Acetylen addiert Wasserstoff bei Zimmertemperatur, nicht aber bei 4000°.

zu betätigen sucht.¹ Und es ist wohl möglich, daß bei der Temperatur des Lichtbogens CH Moleküle beständig sind, die bei der raschen Abkühlung im Momente des Verlassens der Funkenstrecke nach dem Gesetze der Reaktionsstufen die nächstliegende Verbindung, das heißt die bei tieferer Temperatur nächst beständigere Stufe: C_2H_2 liefern. Dies ist zwar rein hypothetisch, sicher aber ist Acetylen bei den Versuchsverhältnissen, bei denen es die beständigste Kohlenstoff-Wasserstoffverbindung vorstellt, $\overset{II}{CH}-\overset{II}{CH}$ zu schreiben, denn die Charakteristika der doppelten Bindung, z. B. die Additionsfähigkeit geht ihm dort ab.

Erst bei tieferen Temperaturen kann es den Charakter einer ungesättigten Verbindung erlangen. Unter den freilich noch kaum bekannten Bedingungen, unter welchen Kohlenstoff dreiwertig ist,² ginge es dann in $HC=HC$ endlich in $HC\equiv CH$ über.³

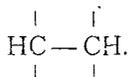
Bekanntlich ist die Chemie des Kohlenstoffes die der zahllosen instabilen Verbindungen, welche ihre relative Beständigkeit der Reaktionsträgheit des Kohlenstoffes verdanken. Dieser Trägheit ist es auch zuzuschreiben, daß Acetylen beim Abkühlen nicht spontan in Methan und Kohlenstoff zerfällt, sondern nur sehr reaktions- und additionsfähig wird. Es bleibt aber zunächst noch offen, ob die Affinitätseinheiten, die kontinuierlich beim Abkühlen hinzutreten, freibleiben oder durch die doppelte respektive dreifache Bindung gegen Kohlenstoff abgesättigt werden.

¹ Abegg erwähnt schon l. c. p. 5 vorübergehend, daß die Valenz von Druck und Temperatur beeinflusst werden dürfte; er führt die Vorstellungen, die er sich darüber bildet, nicht aus und geht sofort auf andere Fragen über, aus deren Erörterung hervorgeht, daß sich seine Ansichten mit den hier geäußerten durchaus nicht decken und sie zur Hauptsache auf dem Atom-begriffe fußen.

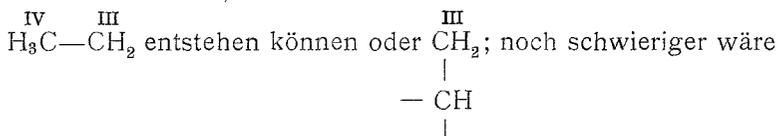
² Vielleicht wird man diese Versuchsbedingungen durch das Studium der Dissoziation des C_2H_4 bei höheren Temperaturen bestimmen können.

³ Ich möchte hier nochmals betonen, daß ich im Acetylen bei Zimmertemperatur eine Verbindung des vierwertigen Kohlenstoffes sehe, bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens die Existenz vierwertiger Kohlenstoffatome aber kaum für möglich halte.

Hinrichsen¹ glaubt an die Möglichkeit freier Valenzen, hält die Maximalvalenz für konstant und schreibt Acetylen:



Diese Ansicht läßt sich zwar rechtfertigen, wenn man davon ausgeht, daß die Maximalvalenzen unveränderliche Größen sind. Da sie uns aber die großen Vorteile nimmt, welche die Einführung dreifacher Bindungen für die organische Chemie besitzt und sie dem »chemischen Gefühle« unbedingt widerspricht (wäre es doch kaum denkbar, daß Acetylen neben Sauerstoff, Wasserstoff etc. beständig sein könnte, es wäre nicht einzusehen, warum bei der Addition nicht Moleküle



es, sich vorzustellen, daß H im Acetylen durch Metalle vertreten werden kann, ohne daß gleichzeitig eine Addition eintritt, abgesehen davon, daß die Stereoisomerie der Körper vom Typus der Malon- oder Fumarsäure etc. unverständlich würde u. dgl. m.), so ist diese Ansicht unbedingt abzulehnen, solange keine beweiskräftigen Argumente zu ihrer Stütze erbracht werden können. Gegen ihre Richtigkeit scheint mir aber noch folgendes Zahlenmaterial mit hinreichender Wahrscheinlichkeit zu sprechen.

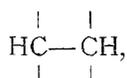
Der additive Charakter der Bildungswärme organischer Körper ist eine Beziehung, die zwar nicht scharf erfüllt, in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle aber mit genügender Annäherung befolgt wird, um zu gewissen Schlüssen zu berechnen. Und man kann im allgemeinen die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe berechnen,² wenn man für eine Bindung

$(\text{C}-\text{C}) = -5.7 \text{ cal.} (\text{C}-\text{H}) = 4.3 \text{ cal.} (\text{C}\equiv\text{C}) = -61.8 \text{ cal}$
einsetzt.

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 39, 304 (1902).

² Van t'Hoff, Vorlesungen, 3. Heft, 2. Aufl., p. 101.

Entspräche das Acetylen der Formel

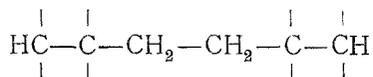


so hätten wir seine Bildungswärme:

$$(\text{C}-\text{C}) + 2(\text{C}-\text{H}) = -5,7 + 2 \times 4 \cdot 3 = +2 \cdot 9 \text{ cal}$$

zu erwarten statt der gefundenen $-53 \cdot 2 \text{ cal!}^1$

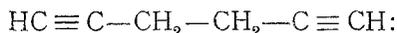
Für das Dipropargyl



ergäbe sich ebenso

$$5(\text{C}-\text{C}) + 6(\text{C}-\text{H}) = -2 \cdot 7 \text{ cal}$$

statt $-113 \cdot 4 \text{ cal!}$, während die Formel



$$2(\text{C} \equiv \text{C}) + 3(\text{C}-\text{C}) + 6(\text{C}-\text{H}) =$$

$$= -2 \times 61 \cdot 8 \pm -3 \times 5 \cdot 7 + 6 \times 4 \cdot 3 = -114 \cdot 9 \text{ cal}$$

erwarten läßt, ein Resultat, das mit dem gefundenen Werte $-113 \cdot 4$ in bester Übereinstimmung steht. Und Abweichungen von ähnlicher Größe erhalten wir, wenn die doppelte Bindung im Äthylen z. B. als $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \end{array}$ hingestellt wird.

Angesichts dieser Verhältnisse haben wir daher nicht anzunehmen, daß Acetylen eine ungesättigte Verbindung in des Wortes prägnantester Bedeutung ist, es trägt keine freien Valenzen und ist nur dem Wasserstoff gegenüber ungesättigt, weil zwei Kohlenstoffatome bei gewöhnlicher Temperatur mehr

¹ Die Abweichung läßt sich auch nicht mit der Annahme vereinen, daß C hierin zweiwertig ist, weil erfahrungsmäßig gerade die ersten Bindungen mit großer Wärmeabgabe verbunden sind, die Wärmebindung bei der Bildung des Acetylens müßte rätselhaft bleiben.

als zwei Wasserstoffe binden können (im selben Sinne ist Äthan aber auch noch eine ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung) und Acetylen also keine stabile Kohlenwasserstoffverbindung in diesem Temperaturgebiete vorstellt (wenn es auch bei genügend hohen Temperaturen als gesättigt zu betrachten ist). Ebenso wie aber der Eintritt jedes neuen Chloratoms bei der Substitution in Methan mit verschiedener Wärmetönung begleitet ist, wie der Bindung $C=O$ ein ganz anderer Wert zukommt als $2 \times (C-O-)$, ist auch $C=C$ nicht gleich $2 \times (C-C)$; $C \equiv C$ nicht gleich $3 \times (C-C)$, weil jede neue Bindung von einem Kohlenstoffatome zum anderen den Affinitätscharakter des Moleküles beeinflusst, Molekularvolumen, Molekularrefraktion, spezifische Wärme und Siedepunkt, vier Größen, die gleichfalls annähernd additiven Charakter tragen, werden in ganz entsprechender Weise beeinflusst, wenn $C \equiv C$ oder $C=C$ an Stelle eines $C-C$ oder $C=O$ an Stelle von $C-O-C$ tritt.

Der Energieinhalt einer dreifachen Bindung ist bei Zimmertemperatur viel größer als der dreier einfacher. Beim Ersatz der dreifachen Bindung durch die entsprechende Anzahl $C-H$ oder $C-Br$, $C-Cl$ etc. kann eine ganz bedeutende Arbeit geleistet werden und dies verleiht der dreifachen Bindung eben ihre große Additions- und Reaktionsfähigkeit.¹ Acetylen ist also bei Zimmertemperatur unbeständig, weil die Affinität des Kohlenstoffes zu Wasserstoff (Chlor, Brom etc.) bei dieser Temperatur größer ist, wie die von einem Kohlenstoffatom zum anderen (aus demselben Grunde sind Äthylen und Äthan, wenn auch in geringerem Grade, unbeständig und an Wasserstoff ungesättigt zu nennen). Bei hoher Temperatur kann sich das Verhältnis umkehren, die Affinität von Kohlenstoff zu Kohlenstoff größer werden. Haben wir es aber schon wahrscheinlich gemacht, daß Acetylen in diesem Temperaturgebiete $HC \equiv CH$ vorstellt, so werden wir weiter sehen, daß alle Elemente bei

¹ Daß Acetylen bei der Absättigung durch Wasserstoff Äthylen, endlich Äthan und nicht sofort das beständigste Methan liefert, ist wieder nur ein Ausdruck des Gesetzes der Reaktionsstufen.

hohen Temperaturen weniger Affinitätseinheiten betätigen als bei tiefen. Könnte ein Wasserstoffatom mehrere Valenzen tragen, so wären Moleküle CH , CH_2 , CH_3 wahrscheinlich bei Zimmertemperatur ebenso existenzfähig,¹ wie CO und CS .

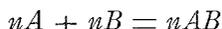
Da aber keine einzige Verbindung bekannt ist, in welcher Wasserstoff mehr als einwertig ist, müssen wir annehmen, daß in den hypothetischen CH -Molekülen freie Valenzen auftreten, sobald C beim Übertritt in weniger hohe Temperaturen zwei-, drei- und vierwertig wird. Da aber freie Valenzen nur intermediär auftreten können, werden sie sich sofort durch sukzessive Bildung von $\overset{\text{II}}{\text{CH}}-\overset{\text{II}}{\text{CH}} \rightarrow \overset{\text{III}}{\text{HC}}=\overset{\text{III}}{\text{CH}} \rightarrow \overset{\text{IV}}{\text{HC}}\equiv\overset{\text{IV}}{\text{CH}}$ ab-sättigen. Sauerstoff und Schwefel können aber mehr als zwei Valenzen tragen. Bei den Temperaturen, in welchen sie als einzige Produkte entstehen, sind $\overset{\text{II}}{\text{C}}=\text{O}$ und $\overset{\text{II}}{\text{C}}=\text{S}$ gesättigt. Sinkt die Temperatur des Kohlenoxydes, so werden immer mehr $\overset{\text{IV}}{\text{C}}=\text{O}$ Moleküle in $\overset{\text{IV}}{\text{C}}\equiv\text{O}$ übergehen, endlich bei genügend tiefen Temperaturen wohl quantitativ $\overset{\text{IV}}{\text{C}}\equiv\text{O}$ bilden. Dasselbe gilt mut. mut. für CS . In beiden letzteren Fällen ist die Bildung eines Moleküls mit zwei Kohlenstoffen nicht notwendig.

Auf p. 747 haben wir gesehen, daß sich die Valenz des Kohlenstoffes nicht sprungweise ändert, sondern daß sie allmählich mit der Temperatur abnimmt (wir werden dasselbe bei allen Elementen wiederfinden). Nach dem Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen können aber nur ganze Affinitätseinheiten in Wirkung treten. Verbindungen der Form C_nO_m , wo n und m keine ganzen Zahlen sind, müssen wir als unmöglich bezeichnen und so äußert sich der Wechsel der Valenz in der Verschiebung des Gleichgewichtes (bei Anwesenheit äquivalenter Mengen) zwischen zwei Verbindungsstufen desselben Elementes zu Gunsten der einen oder der anderen. Wir sahen, daß Kohlenstoff bei rund 2200° und 0.001 Atm. dem Sauerstoffe gegenüber ebensowohl oder ebensowenig vier wie zwei Valenzen ausübt. Wenn es nun auch nicht gelungen ist, eine Zwischenstufe wie etwa $\overset{\text{III}}{\text{C}}_2\overset{\text{II}}{\text{O}}_3$

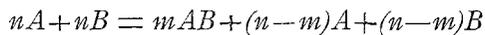
¹ Berthelot hat auch ein Kohlenstoffsuboxyd C_2O beschrieben.

darzustellen,¹ spricht doch das von Gombert² isolierte Triphenylmethyl beredt genug für die Existenz eines dreiwertigen Kohlenstoffes.

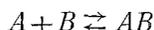
Die Valenz läßt sich also nur dann durch eine ganze Zahl ausdrücken, wenn etwa zwei Elemente quantitativ unter Bildung einer einzigen Verbindung zusammentreten, ohne daß hiezu ein Überschuß des einen oder anderen erforderlich ist, ohne daß ein Teil der Grundstoffe unverbunden bleibt. Einwertig würden wir danach zwei Elemente nennen, die nach der Gleichung:



reagieren würden; erfolgte die Bildung von AB aber nicht vollständig, hätten wir es mit einer Relation:

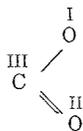


oder allgemein, wenn wir das van't Hoff'sche \rightleftharpoons einführen, mit

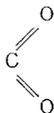


zu tun (das \rightleftharpoons Zeichen benützen wir hier nur dann, wenn die Reaktion nicht vollständig ist, das Gleichheitszeichen, wenn die Reaktion zu Ende geht; im Grenzfall geht also \rightleftharpoons in $=$ über), so ließe sich die Valenz durch keine ganze Zahl ausdrücken, sei es, daß die Valenz des einen Elementes kleiner wie eins oder die des andern größer wie eins wäre. Die typischen Gleichungen für höhere ganzzahlige Valenzen wären:

¹ Es ist auch durchaus unwahrscheinlich, daß eine solche Verbindung isoliert werden wird, weil O in diesen Temperaturgebieten schon dem einwertigen Zustande zustrebt und also Moleküle

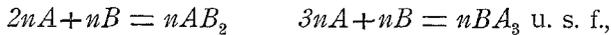


möglich sind, die beim Abkühlen wieder

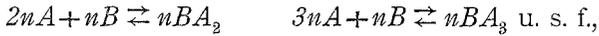


bilden, auch $C \equiv O$ wäre vielleicht nicht undenkbar.

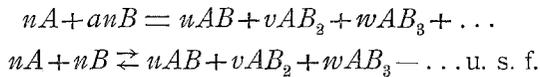
² Berl. Ber., 33, 3150.



dagegen würden die Gleichungen:



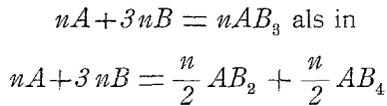
anzeigen, daß die Reaktion von links nach rechts nicht zu Ende geht, daß sich ein Gleichgewicht herstellt, in welchem ein Teil der freien Elemente unverbunden bleibt, daß also die Valenz durch keine ganze Zahl ausgedrückt werden kann. Zum selben Ergebnisse führen natürlich Gleichungen, wie:



Ein Element tritt also nur im Grenzfalle mit ganzzahliger Valenz in eine Verbindung ein und die Valenz eines Elementes zu einem andern kann die unendliche Zahlenreihe von Null bis zu einem Maximalwerte durchlaufen. Nur in ganz speziellen Grenzfällen, die wir bei unserer geringen Kenntnis der chemischen Gleichgewichte nur selten angeben können, wird die Valenz einen ganzen Zahlenwert annehmen. So kann ja auch ein Salz, das zur Hydratbildung befähigt ist, in unendlich vielen Verhältnissen mit Wasser zusammentreten und nur unter ganz bestimmten Bedingungen bildet sich lediglich ein Hydrat in ganzzahligem Verhältnisse, CuSO_4 tritt beispielsweise mit Wasser in allen unendlich zahlreichen Verhältnissen von CuSO_4 , $0 \text{ H}_2\text{O}$ bis CuSO_4 , $5 \text{ H}_2\text{O}$ zu festem Hydrat zusammen und nur unter ganz bestimmten Konzentrations- und Druckverhältnissen bildet sich ausschließlich ein bestimmtes Hydrat, wie CuSO_4 , H_2O , CuSO_4 , $3 \text{ H}_2\text{O}$ etc. So bilden sich aus Wasser, dem man FeCl_3 in steigendem Verhältnisse zusetzt, alle möglichen Zwischenzustände, d. h. Mischungen bestimmter Hydrate und nur bei genau fixierbaren Bedingungen scheidet sich ein reines Hydrat als feste Phase aus. Die reinen chemischen Verbindungen, allgemeiner gesprochen die chemischen Individuen stellen gleichsam solche Phasen vor, die nur unter ganz definierten Bedingungen unter völligem Verschwinden der Komponenten, aus denen sie entstehen, gewonnen werden können, während unendlich viele Zwischenzustände erhalten werden, in welchen

man es mit einem Gemische der Komponenten mit dem Endprodukte zu tun hat und in welchen sich für die Valenz der einzelnen Grundstoffe keine ganze Zahl angeben läßt.¹

Kann hienach ein Element einem zweiten gegenüber, je nach der Wahl der Versuchsbedingungen (Druck und Temperatur), unendlich viele Valenzzahlen betätigen, so können auch ganzzahlige Valenzen auf mehrfache Weise entstehen, denn sowohl in:



hätten wir A als dreiwertig anzusprechen, wenn B einwertig ist. Tatsächlich haben wir in diesem Sinne von einer Dreiwertigkeit des Kohlenstoffes im Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gemische gesprochen. Man könnte dies als ganz verfehlt hinstellen und sich dabei etwa darauf stützen, daß Verbindungen CH_3 , CCl_3 u. s. f. niemals haben isoliert werden können; wird dieser Einwand schon durch die Existenzfähigkeit des Triphenylmethyls zum Teile entkräftet, so glaube ich, daß er auch aus andern Gründen nicht angemessen sein dürfte. Hatten wir früher gesehen, daß die Valenz sich kontinuierlich mit der Temperatur ändert, so mußte es auffallen, daß dieser Übergang sich bei den betrachteten Kohlenstoffverbindungen nur in Sauerstoff-, Schwefel-, endlich in Wasserstoffverbindungen greifbar äußerte, die mehr als ein C enthalten. Wasserstoff- oder Halogenverbindungen, die nur ein C im Molekül enthalten, konnten wir nicht als Beispiel anführen. Kommt es hier zum Ausdrucke, daß neben der Affinität eines Elementes zum andern auch die Affinität gleichartiger Atome und Moleküle in Betracht zu ziehen ist, so scheint es, als bildeten sich vorzugsweise Komplexe, die nur bei einem Wechsel der Valenz der Elemente (mit der Temperatur etc.), aus denen sie zusammengesetzt sind, bestehen bleiben können, ohne sich umsetzen zu müssen, in denen, mit anderen Worten, beim Abkühlen keine »freien« Valenzen intermediär auftreten. So ist es nicht notwendig, daß

¹ Auch die Bildung »unbestimmter« Molekularverbindungen fällt in diese Kategorie.

sich CO umsetzt, wenn der Kohlenstoff gradatim aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand übergeht, weil auch der enthaltene Sauerstoff eine ähnliche Wandlung erfahren kann — wir betrachten hier nur die Abkühlung reinen CO Gases; für das Gleichgewicht zwischen C, O₂, CO und CO₂ käme selbstverständlich noch das Verhältnis der Neigung des C und O in den vierwertigen Zustand überzugehen, Konz. etc. zur Geltung und selbst beim CO allein wären streng genommen Dissoziation etc. zu berücksichtigen.

Ebenso kann der Komplex CH = CH erhalten bleiben, wenn der Kohlenstoff vierwertig wird, indem die doppelte Bindung der dreifachen gradatim Platz macht. Dagegen müßte sich ein CH, CH₂, CH₃ etc. umsetzen, um die intermediär auftretenden »freien« Valenzen bei der Zunahme der Valenz des Kohlenstoffes abzusättigen.

Endlich mag darauf hingewiesen werden, daß zunächst nur von der Valenz eines Elementes zu einem andern die Rede sein soll und daß es sich a priori nicht sagen läßt, ob die Valenz, die C dem O gegenüber betätigt, dieselbe ist, die es H gegenüber annimmt (ein Punkt, auf den wir zurückkommen werden).

Freilich wird dem Chemiker mehr daran gelegen sein, zu erfahren, welche hylotropen Formen im Reaktionsgemische vorhanden sind, als den Mittelwert der betätigten Valenzzahlen zu kennen. Außer der zuletzt angegebenen Vermutung läßt sich aber allgemein nur sagen, daß die Valenzzahlen, die bei tieferen Temperaturen maßgebend sind, bei genügend hohen Temperaturen gar nicht mehr in Wirkung treten und vice versa. Warum aber einzelne Zwischenstufen bei dem kontinuierlichen Wechsel der Valenz gar nicht in hylotropen Formen auftreten (z. B. Verbindungen des dreiwertigen S mit einwertigen Elementen, des vierwertigen P, Sb u. s. f.) läßt sich nicht allgemein beantworten, auch von den Salzhydraten sind gewisse Zwischenstufen, wie etwa CuSO₄ · 4H₂O nicht in hylotropen Formen zu erhalten (ebenso ist das Temperaturgebiet der Mischbarkeit in allen Verhältnissen für Flüssigkeiten ein begrenztes, dieses Gebiet weist vielleicht einige Ähnlichkeit auf mit dem fehlenden Zwischengebiete für die Valenzeinheiten).

Möglicherweise sind aber solche Zwischenstufen noch nicht isoliert worden, weil die Bedingungen, unter denen sie existenzfähig wären, nicht erfüllt wurden.

Obwohl im Vorhergehenden des knapperen Ausdrucks wegen und als Stütze für die Anschauung mehrmals von Molekülen und Atomen die Rede war, sind die bisher entwickelten Vorstellungen von jeder Molekulartheorie unabhängig (soweit der Valenzbegriff überhaupt davon unabhängig ist); will man aber die Anschauungen der kinetischen Gastheorie zur Diskussion heranziehen, so hat man in Betracht zu ziehen, daß die fortschreitende Bewegung der einzelnen Moleküle eines Gases, aber wohl auch einer Flüssigkeit durch das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz bestimmt wird. Da nun die in einem Gase enthaltene Bewegungsenergie nur zu einem Teile die fortschreitende Bewegung der Moleküle erhält, zum andern Teile aber in der Bewegung der einzelnen Atome im Molekülverbände enthalten ist, die kinetische Energie der Moleküle aber in bestimmtem Verhältnisse zur Gesamtenergie steht und die Bindungsfähigkeit direkt bestimmt, sieht man, daß die Valenz wie die kinetische Energie von Molekül zu Molekül verschieden sein muß und wie diese um einen wahrscheinlichsten Wert schwanken wird. Mit steigender Temperatur nimmt aber die kinetische Energie zu, die innere Bewegung wird immer lebhafter und läßt die Valenz gradatim sinken. Auch hier wird man also zu der Ansicht geführt, daß die Valenz nur im Grenzfall durch eine ganze Zahl auszudrücken ist und daß sie im übrigen mit zunehmender Temperatur abnehmen muß.

Die Valenz eines Elementes ist also eine Größe, die nur unter bestimmten Versuchsbedingungen einen bestimmten Wert besitzt, sie ist zunächst eine Funktion der Temperatur und wenn die Bildung einer Verbindung mit einer Volumänderung verbunden ist, auch des Druckes. Die Bildung von Acetylen aus Kohlenstoff und H_2 ist mit keiner nennenswerten Volumsänderung verbunden (weil das Volumen des festen Kohlenstoffes vernachlässigt werden kann), sie wird also vom Drucke kaum beeinflußt werden. Die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe aus Acetylen unter Kohlenstoffabscheidung

ist aber mit einer Volumabnahme verbunden, Druckerhöhung wird sie daher begünstigen; dies mag ein Grund dafür sein, daß Acetylen durch Druck zur Explosion gebracht werden kann (neben der gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit, die aber auch bei Gegenwart von Platinschwamm vorhanden ist, ohne daß Acetylen explodiert).

Die Bildung von $\text{CO} + \text{O}$ aus CO_2 ist ebenfalls mit einer Volumsvergrößerung verbunden und der Übergang des Kohlenstoffes in den zweiwertigen Zustand wird hier also durch eine Druckabnahme begünstigt.

So fand Le Chatelier:¹

Moleküle CO in Prozenten neben CO_2 bei 3000°

0.001	0.01	0.1	1	10	100	Atmosphären
94	80	60	40	21	10	

Aber eben der Umstand, daß die Valenz unter verschiedenen Bedingungen verschieden, bei gleichen Verhältnissen aber konstant ist, vermehrt im Verein mit der Reaktionsträgheit die reiche Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen; dazu tritt noch das von Ostwald² ausgesprochene Gesetz der Reaktionsstufen, demzufolge in der Regel bei allen chemischen Vorgängen nicht gleich der beständigste Zustand erreicht wird, sondern zuerst der nächstliegende, d. i. der unter allen möglichen Zuständen wenigst beständige,³ und so wächst der Formenreichtum der isolierbaren Verbindungen ins Unermessliche.

II.

Die Wertigkeit zweier Elemente ist also nur unter vergleichbaren Umständen vergleichbar, die Affinitätsäußerungen

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 2, 782 (1888).

² Grundlinien der anorg. Chemie, 215.

³ Eine solche Regel liegt, glaube ich, auch der Thiele'schen Lehre von den Partialvalenzen zu Grunde (Lieb. Ann. 306, 87; 308, 213). Ist der Komplex

$$\begin{array}{c} | & & | & & | & & | \\ -c-c & = & c-c- & \text{unbeständiger wie} & -c & = & c-c-c- \\ | & & | & & | & & | \\ | & & | & & | & & | \end{array}$$

so wird es sich zuerst aus $\begin{array}{c} | & & | & & | \\ c=c-c-c & = & c \\ | & & | & & | \end{array}$ bilden und dies dürfte den eigentlichen Inhalt der Lehre von den Partialvalenzen ausmachen.

lassen sich aber an der Hand der Arbeit, welche eine Verbindung leisten kann, messend verfolgen. Soll es verglichen werden können, ob die Elemente der Vertikalreihen des periodischen Systemes gleiche Wertigkeit besitzen, so ist dies bei vergleichbaren Temperaturen zu prüfen.

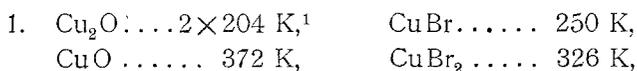
In übereinstimmenden Zuständen befinden sich nun die Elemente nach van der Waals bei übereinstimmenden Temperaturen, d. h. gleichen Fraktionen der kritischen Temperaturen. Diese sind uns freilich nur selten bekannt, da aber die kritischen Drucke meist nicht allzusehr verschieden sind, stellen die Siedepunkte ziemlich annähernd übereinstimmende Temperaturen vor.

Auch für die Arbeitsleistung, also die Abnahme der freien Energie bei der Bildung chemischer Verbindungen fehlen uns meist die diesbezüglichen Daten und wir sind auf die begleitenden Wärmetönungen angewiesen, die bei gewöhnlicher Temperatur zwar differieren, in der Regel der Arbeitsleistung aber parallel gehen.

Am rationellsten wäre es also, die Wertigkeit durch die Gleichgewichte bei übereinstimmenden Temperaturen auszudrücken, wir werden uns aber von der Wahrheit nur wenig entfernen, wenn wir die Temperaturen auf den Siedepunkt beziehen und — allerdings mit Vorsicht — die Wärmetönungen in Betracht ziehen, die bei der Verbindung auftreten.

Wir erhalten nun ein ungefähres Bild der Verschiebungen des Gleichgewichtes zwischen den Verbindungen mehrerer Valenzstufen, also der Verschiebung der Wertigkeit eines Elementes mit der Temperatur, wenn wir die bezüglichen Bildungswärmen ins Auge fassen, weil bei sehr tiefen Temperaturen immer die Verbindungen mit größter Bildungswärme bevorzugt sein müssen (beim absoluten Nullpunkt ist die Verbindung mit größter Wärmetönung die beständigste), während mit ansteigender Temperatur die Reaktionen zu Gunsten der kleineren Wärmetönungen endlich der negativen sich verschieben.

So zeigen die Reihen





daß Kupfer beim absoluten Nullpunkte mindestens zweiwertig ist, auch bei gewöhnlicher Temperatur noch eher als zweiwertig zu bezeichnen ist (außer vielleicht S gegenüber, wie es übrigens beim schwerer flüchtigen S nach dem Bisherigen zu erwarten war), bei höheren aber einwertig wird. (Vorausgesetzt, daß sich die Reihenfolge der Bildungswärmen bei höherer Temperatur nicht umkehrt, was aber durchaus unwahrscheinlich wäre und nur bei Cu_2S und CuS der Fall sein dürfte.)

Ebenso finden wir:

2.	NH_3	120 K	}	
	NH_3 aq	204 K		
	NH_4NO_3	880 K		
	NH_4NO_2	649 K		
	NH_4N_3	-265 K		
	N_2H_4 aq	-2×42 K		
	HNO_3 aq	491 K		
	HNO_2 aq	- 34 K		
	[HNO aq	-237 K]		
	N_3H aq	-621 K		
	N_2O_5 { Gas	0 K		
	{ fest	+131 K		
	N_2O_4	- 26 K		
	NO_2	- 77 K		
	N_2O_3	?		
	NO	-216 K		
	N_2O	-2×92 K		
3.	PCl_5	1050 K	PBr_5 ...	591 K
	PCl_3	755 K	PBr_3 ...	448 K
			PJ_3	109 K
			PJ_2	99 K
	PH_3	43 K (116 K Berthelot)	P_2O_5 ...	2063 K
	$(\text{PH}_2)_2$...	?	P_2O_3 ...	1251 K
	P_2H	2×44 K		

¹ K = 0·1 Cal = 100 cal. Die angeführten Zahlen sind dem Ostwaldschen Lehrbuch entnommen.

4. As_2O_5 2194 K
 As_2O_3 1547 K
5. SbCl_5 1049 K H_3SbO_3 837 K
 SbCl_3 914 K H_3SbO_4 1144 K
6. CO_2 680 K CH_4 165 K } normale
 CO 263 K $\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_6)$... 110 K } Reihe bei
 $\frac{1}{3}(\text{C}_3\text{H}_8)$... 90 K } konst.
 $\frac{1}{4}(\text{C}_4\text{H}_{10})$... 73 K } Volumen
u. s. f.
- $\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_4)$ — 64 K } konst. Volumen
 $\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_2)$ — 266 K }
7. SO_3 1011 K H_2SO_4 aq. 1425 K
 SO_2 711 K H_2SO_3 aq. 788 K
 SO ? H_2SO_2 aq. 109 K
8. H_2SeO_4 aq. 1452 K SeCl_4 462 K
 H_2SeO_3 aq. 563 K Se_2Cl_2 ... 222 K
9. H_2TeO_4 aq. 985 K TeCl_4 774 K
 H_2TeO_3 aq. 773 K Te_2Cl_2 —
10. $\text{H} + 4\text{O} + \text{Cl} + \text{aq} = \text{HClO}_4$ aq. ... + 386 K
 $\text{H} + 3\text{O} + \text{Cl} + \text{aq} = \text{HClO}_3$ aq. ... + 240 K
 $\text{H} + \text{O} + \text{Cl} + \text{aq} = \text{HClO}$ aq. ... + 300 K
- HClO_4 aq. + 88 K (Lösungswärme + 203 K!)
 HClO_3 aq. — 102 K (Lösungswärme ?)
 HClO aq. + 47 K (Lösungswärme ?)
- HClO_4 183 K
 HClO_3 ?
 HClO — 42 K (?)
 Cl_2O — 2 × 89 K
11. HBrO_3 aq. — 218 K HBrO_3 ?
 HBrO aq. — 81 K HBrO ?

12. $\text{HJO}_4 \dots 490 \text{ K}$ $\text{JCl}_3 \dots 215 \text{ K}$
 $\text{HJO}_3 \dots 240 \text{ K}$ $\text{JCl} \dots 58 \text{ K}$ $\text{JBr} \dots 25 \text{ K}$
13. $\text{FeCl}_3 \dots 961 \text{ K}$ $\text{Fe(OH)}_3 \dots 956 \text{ K}$
 $\text{FeCl}_2 \dots 821 \text{ K}$ $\text{Fe(OH)}_2 \dots 683 \text{ K}$
14. $\text{HgCl}_2 \dots 533 \text{ K}$ $\text{HgBr}_2 \dots 405 \text{ K}$ $\text{HgJ}_2 \dots 242 \text{ K}$
 $\text{HgCl} \dots 292 \text{ K}$ $\text{HgBr} \dots 241 \text{ K}$ $\text{HgJ} \dots 141 \text{ K}$
15. $\text{SnCl}_4 \dots 1273 \text{ K}$
 $\text{SnCl}_2 \dots 808 \text{ K}$
16. $\text{AuCl}_3 \dots 228 \text{ K}$ $\text{AuBr}_3 \dots 88 \text{ K}$ $\text{AuJ}_3 \dots ?$
 $\text{AuCl} \dots 58 \text{ K}$ $\text{AuBr} \dots -1 \text{ K}$ $\text{AuJ} \dots -55 \text{ K}$
17. $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \dots 846 \text{ K}$
 $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \dots 416 \text{ K}$
18. $\text{Pd(OH)}_4 \dots 304 \text{ K}$ (aus $\text{Pd} + 2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$)
 $\text{Pd(OH)}_2 \dots 227 \text{ K}$ (aus $\text{Pd} + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$)
 $\text{K}_2\text{PdCl}_6 \dots 791 \text{ K}$
 $\text{K}_2\text{PdCl}_4 \dots 475 \text{ K}$

Überall findet man, daß die Elemente bei ihrer Verbindung größere Wärmetönungen liefern, wenn sie mit mehr Valenzen in dieselben treten. Um aus den Wärmetönungen die Arbeitsleistungen zu berechnen, müßte man ihre Temperaturkoeffizienten kennen, sie geben also nur ein orientierendes Bild, doch ist die durchgehende Regelmäßigkeit nicht zu verkennen. Abweichungen — sofern man bei diesem Zahlenmaterial überhaupt von einer Abweichung sprechen darf — zeigen sich scheinbar bei N_2O und NO , auch scheint HClO_3 nicht zwischen HClO_4 und HClO zu stehen. Ehe der Temperaturkoeffizient dieser Bildungswärmen nicht bekannt ist, darf man aber aus diesen Zahlen nicht etwa schließen, daß bei höherer Temperatur HClO_3 beständiger ist wie HOCl (zumal, da die Bildungswärme von HClO_3 nicht bekannt ist) und NO beständiger als N_2O . Das letztere ist aber wahrscheinlich, weil

N_2O wohl $\begin{array}{c} \text{N} \\ || \\ \text{N} \end{array} \text{O}$ zu schreiben ist und eine Verbindung des

dreiwertigen Stickstoffes vorstellen dürfte, NO wohl aber eine des zweiwertigen (wenn es nicht etwa bei niederer Temperatur aus $\text{N} \equiv \text{O}$ und $\text{N} = \text{O}$ zusammengesetzt ist, eine Zusammensetzung, die ebenfalls auf größere Stabilität bei hohen Temperaturen im Vergleiche zu N_2O schließen ließe).

Geht es aber aus alledem hervor, daß die Wertigkeit der Elemente im allgemeinen mit steigender Temperatur abnimmt, so ist dies nicht so aufzufassen, als müßte sich bei höherer Temperatur immer das kleinere Molekül bilden. Ein geläufiges Beispiel, welches schon dagegen spricht, ist die Beständigkeit des Ozons bei höherer Temperatur, die seiner negativen Bildungswärme entspricht,¹ die Bildung von Acetylen, eines Kohlenwasserstoffes mit zwei Atomen Kohlenstoff aus Methan im elektrischen Lichtbogen mag dem zur Seite gestellt werden.

III.

Gehen wir nun dazu über, die Wertigkeit der einzelnen Elemente in Parallele zu ziehen, so müssen wir nach p. 758 vermuten, daß in den Vertikalreihen des periodischen Systems die Wertigkeit von Element zu Element mit der Flüchtigkeit abnimmt (weil gleiche Temperatur für sie vergleichbar höher ist); doch ist es kaum zu erwarten, daß diese Beziehung eine strenge ist, weil Siedepunkte nur in erster Annäherung als übereinstimmende Temperaturen bezeichnet werden können. Leider sind selbst die Siedepunkte nur selten bestimmt worden und wir sehen uns oft genötigt, die Schmelzpunkte in Betracht zu ziehen, die allerdings den Siedepunkten meist parallel gehen. Endlich sind wir darauf angewiesen, die höchstbekanntesten

¹ Die Beständigkeit des Ozons bei hoher Temperatur ist nicht mit der relativen Stabilität zu vergleichen, die es bei tiefen Temperaturen der Reaktionsträgheit verdankt. Erhitzt man ozonhaltigen Sauerstoff auf zirka 300°, so wächst die Reaktionsgeschwindigkeit und das Ozon wird fast vollständig zerstört; erst bei viel höheren Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht Sauerstoff—Ozon deutlich zu Gunsten des letzteren und so sieht man es im Lichtbogen, im Knallgebläse etc. aus Luftsauerstoff entstehen (cf. Nernst, Warburg).

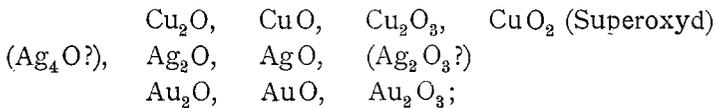
Verbindungsstufen zur Schätzung der Valenz ins Auge zu fassen, weil die allein streng maßgebenden Gleichgewichte nur selten erforscht sind.

Erste Gruppe:

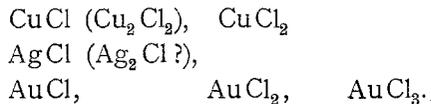
	Cu	Ag ¹	Au ¹		
	1084°	971°	1072°		
	Li	Na	K	Rb	Cs
Schmelzpunkt..	180°	97·6°	62·5°	38·50°	26·5°
Siedepunkt . . .	—	742	667	—	270

Die Alkalimetalle sind leicht schmelzbar, bei Rotglut oder selbst darunter flüchtig und durchaus einwertig. Na und K geben Superoxyde: Na_2O_2 , K_2O_2 , in denen sie aber als einwertig anzusehen sind (nur vom Kalium soll nach Erdmann und Köllmer eine Verbindung K_2O_3 existieren, in der es aber auch wohl einwertig sein dürfte).

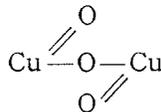
Die viel schwerer schmelzbaren Metalle Cu, Ag und Au sind mehrwertig. Bekannt sind die Oxyde:



die Chloride:

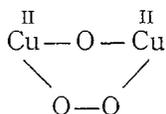


Am schwersten flüchtig sind Cu und Au. Cu liefert hauptsächlich Verbindungen, in die es mit zwei Valenzen eintritt (ob Cu_2O_3 eine Verbindung des dreiwertigen Kupfers



oder $\overset{\text{I}}{\text{Cu}} - \text{O} - \text{O} - \text{O} - \overset{\text{I}}{\text{Cu}}$ oder endlich

¹ Nach Holborn und Wien, Zeitschr. f. phys. Chemie, 19, 166.



vorstellt, ist nicht entschieden). Gold liefert aber eine Verbindung AuCl_3 , in der es, wie in den Auraten, sicher mit drei Affinitätseinheiten beteiligt ist. Das flüchtigere Silber ist einwertig; es liefert zwar noch ein Oxyd AgO , das aber schon bei 300° einen Dissoziationsdruck von 10 bis 15 Atmosphären (nach Le Chatelier)¹ besitzt, während dem CuO bei diesen und selbst bei viel höheren Temperaturen nur ein unmeßbar kleiner Dissoziationsdruck zukommt.

Ob die Alkalimetalle in Analogie dazu bei tiefen Temperaturen (vergleichbar tief unter dem Siedepunkte) mehrwertig sein können, ist eine Frage, deren Bejahung einige Wahrscheinlichkeit für sich hätte.

Zu erwähnen sind noch die Wasserstoffverbindungen KH ,² NaH^3 und CuH (oder Cu_2H_2).

Zweite Gruppe:

	Zn	Cd	Hg
	412°	320°	—39·4°
	950	770	360
	Be	Mg	
Schmelzpunkt . . .	über 400°	700 bis 800°	
Siedepunkt	—	Hellrotglut	
	Ca	Sr	Ba
	760°	—	—

Be, Mg, Ca, Sr und Ba sind in allen ihren Verbindungen (auch in SrH_2 ⁴ und dem entsprechenden Hydrür das Ba und Ca) zweiwertig. Interessant ist die Reihe Zn, Cd, Hg. Zink und

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 1, 516.

² Moissan, Compt. rend. 134, 18; 1902.

³ Moissan, ib. p. 71.

⁴ Gautier, Compt. rend. 134, 100; 1902.

Cadmium sind durchwegs zweiwertig, das viel flüchtigere Quecksilber aber liefert schon Verbindungen, in denen es nur eine Valenz betätigt. Immerhin sind die Oxydverbindungen des Quecksilbers doch viel beständiger als seine Oxydulverbindungen.

Dritte Gruppe:

	Ga	In	Tl		
	30°	176°	290°		
	B	Al	Sc	Y	La
Schmelzpunkt. . .	sehr hoch	700°	—	—	—

B, Al, Sc, Y und La sind nur als dreiwertige Elemente bekannt. Von den leichter schmelzbaren Metallen Ga, In, Tl existieren aber die Verbindungen

GaCl	GaCl ₂	GaCl ₃ ¹	Ga ₂ O ₃
InCl	InCl ₂	InCl ₃	In ₂ O ₃
TlCl	TlCl ₂	TlCl ₃	Tl ₂ O Tl ₂ O ₃ ;

Vierte Gruppe:

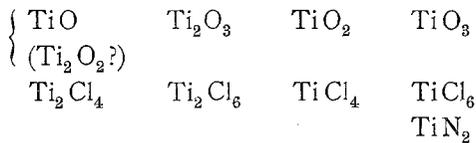
	Fe	Sn	Pb			
	zirka 900°	233°	334°			
	1500 bis 1800	1400 bis 1600				
	C	Si	Ti	Zr	Ce	Th
Schmelzpunkt. . .	—	—	höher als Si		tiefer als Silber	
Siedepunkt	—	—	»		»	

Kohlenstoff ist bei Zimmertemperatur fast genau vierwertig, wofür die organische Chemie überaus zahlreiche Beispiele gibt; bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens ist es vorwiegend zwei- (endlich vielleicht (?) einwertig, vergl. p. 748), dreiwertig im Triphenylmethyl.

¹ Die Dampfdichte ergibt GaCl₃ über 440°, Ga₂Cl₆ bei 270°.

Silicium, das noch schwerer flüchtig sein dürfte (es verdampft erst im elektrischen Ofen, C schon bei Hellrotglut), tritt fast nur mit vier Valenzen in seine Verbindungen ein. Die komplexen Kieselsäuren scheinen auf eine höhere Wertigkeit noch zu deuten (vereinzelt steht die Verbindung Si_2N_3 , die noch nicht sicher bekannt ist, die Wertigkeit des Si in derselben könnte erst nach Aufstellung einer Konstitutionsformel diskutiert werden).

Titan bildet



Zirkon ist nur vierwertig bekannt; vom viel leichter schmelzbaren Ce gibt es aber Cerosalze (Ce_2O_3) und Cerisalze (CeO_2), vom Th sind nur Verbindungen bekannt, in denen es vierwertig ist.

Viel besser untersucht als die letzten vier Grundstoffe sind die leichter flüchtigen Elemente Ge, Sn und Pb.

Germanium gibt zwei Reihen von Salzen, deren beständigere die Oxydsalze sind; sie leiten sich von GeO_2 ab, die Oxydulsalze von GeO .

Von den flüchtigeren Metallen Zinn und Blei sind aber bei Zimmertemperatur die zweiwertigen Verbindungen beständiger, Blei ist geradezu zweiwertig, PbO_2 ist ein Superoxyd. Mehr Valenzen entfaltet Blei in Pb_2O_3 (wahrscheinlich einem Salze der Metableisäure H_2PbO_3), in PbCl_4 , PbBr_4 und PbJ_4 , die jedoch verhältnismäßig schwer zu erhalten sind.

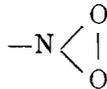
Fünfte Gruppe:

	As	Sb	Bi			
	Schmelzpunkt zirka 450°			430°	268°	
	N	P	V	Nb	PrNd	Ta
Schmelzpunkt..	—	44.4	—	—	—	—
Siedepunkt . . .	194.4	278				

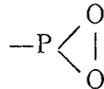
Die wichtigeren Verbindungen sind:

N ₂ H	N ₂ H ₄	NH ₃	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₄	N ₂ O ₅	NCl ₃
	PH ₃	P ₂ O ₃			P ₂ O ₅	PCl ₃	PCl ₅	
	AsH ₃	As ₂ O ₃			As ₂ O ₅	AsCl ₃	(AsCl ₅ ?)	AsJ ₅
	SbH ₃	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₄		Sb ₂ O ₅	SbCl ₃	SbCl ₅	
		BiO	Bi ₂ O ₃	BiO ₂	Bi ₂ O ₅	BiCl ₃	—	
		VO	V ₂ O ₃	VO ₂	V ₂ O ₅	VCl ₂	VCl ₄	
NbH					Nb ₂ O ₅	NbF ₃		NbF ₅
		Pr ₂ O ₃	PrO ₂			PrCl ₃		
					Ta ₂ O ₅			TaCl ₅

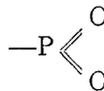
Das flüchtigste Element der homologen Reihe N, P, As, Sb, Bi ist N, es vermag nur drei Atome Halogen zu binden, ist vorwiegend dreiwertig und bildet allein ein Monoxyd. Seine viel kleinere Valenz gegen Sauerstoff gibt sich im Vergleiche mit P darin zu erkennen, daß ein Analogon der Gruppe



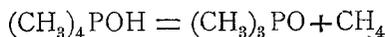
beim Phosphor fehlt, weil



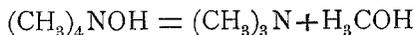
sofort in



übergeht; die höhere Valenz des P gibt sich aber auch in Reaktionen wie:



kund, während N im analogen Falle:



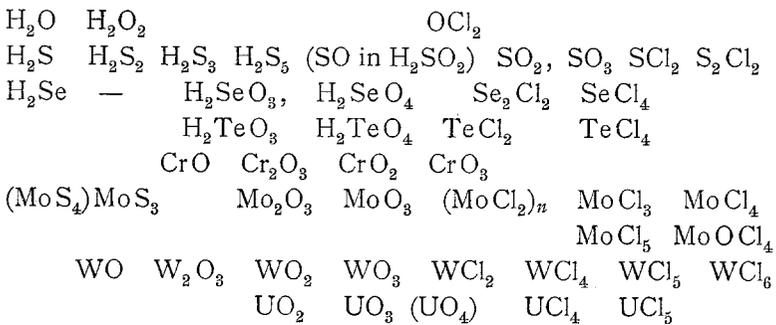
in den dreiwertigen Zustand übergeht. Mit abnehmender Flüchtigkeit nimmt dann vom Bi zum Sb und As die Tendenz zur Fünfwertigkeit zu.

Die Schmelz- und Siedepunkte der Elemente V, Nb, Pr, Nd und Ta sind noch nicht bestimmt worden, es ist daher von einer Diskussion dieser Reihe derzeit noch Abstand zu nehmen.

Sechste Gruppe:

		Se	Te		
		217°	452°		
		680°	—		
	O	S			
Schmelzpunkt	—	114°			
Siedepunkt	—181°	450			
	Cr	Mo	Sa	W	Ur
	sehr hoch	höher wie Pt	—	höher als Mn	—
				also über 1900°	

mit den Verbindungen:



Der gasförmige Sauerstoff bindet nur zwei Atome Chlor, auch Schwefel bildet SCl₂, die minder flüchtigen Elemente Se und Te treten auch mit vier Atomen Chlor zusammen. Molybdän und Uran binden fünf Atome, nur das schwerstflüchtige Wolfram (das nach dem Thermitverfahren nicht erhalten werden kann, weil seine Schmelztemperatur zu hoch liegt), vermag sechs Atome Chlor im Moleküle zusammenzuhalten.

Von den Wasserstoffverbindungen ist H₂O bei gewöhnlicher Temperatur am beständigsten, die Stabilität nimmt in der Reihenfolge SH₂, SeH₂, TeH₂ ab. Mo, Wo und Ur entfalten, ihrer Schwerschmelzbarkeit entsprechend, viel größere Valenzzahlen. Bemerkenswert ist die Tendenz der niederen Glieder, Komplexe und Ketten zu bilden (so z. B. Sauerstoff in O₃, in H₂O₂, den Superoxyden, den Polychrom- und Polymolybdänsäuren, in höherem Grade noch Schwefel in S₂, S₄, S₈,

den Polysulfiden MoS_4 , H_2S_3 , H_2S_5 , Na_2S_5 etc.), die wir schon beim Kohlenstoff und dem Silicium (Polykieselsäuren) gefunden haben.

Siebente Gruppe:

	Br	J
	— 7	+113
	+63	200
F	Cl	Mn
Schmelzpunkt . . . —	—102	zirka 1900
Siedepunkt unter —170°	— 33	nach anderen Angaben 1940°

Vom Fluor und Brom sind uns keine Sauerstoffverbindungen bekannt, Chlor bildet Chlormonoxyd und Chlortetroxyd, zwei sehr explosive Verbindungen, Jod ein beständiges Pentoxyd, Mangan als schwerstflüchtiges Element ein Heptoxyd.

Brom kann nur 1 Cl binden, Jod sowohl 1 wie 3 Atome Cl; vom Fluor aber sogar 5 Atome.

Achte Gruppe:

	Fe	Ni	Co
Schmelzpunkt . . .	1600°	etwas tiefer (1400 bis 1600°)	höher als Ni (1500 bis 1800°)
	Ru	Rh	Pd
	1800°	schwerer als Platin	zirka 1400°
	Os	Ir	Pt
	2500°	1950°	zirka 1700°

In der Reihe Fe, Ru, Os ist letzteres am schwersten schmelzbar, es liefert das beständige OsO_4 , während Ru ein wenig beständiges RuO_4 , Fe als höchstes Oxyd nur FeO_3 zu liefern vermag.

Iridium und Rhodium bilden ebenfalls Oxyde, IrO_3 , RhO_3 , Nickel, das leichter schmelzbar ist, nur NiO_2 .

Platin bildet ein beständiges PtO_2 , das leichter schmelzende Palladium ein wenig beständiges PdO_2 ; vom Kobalt ist kein solches Oxyd bekannt, doch ist es im Einklange mit seinem hohen Schmelzpunkte sechswertig in Co(OH)_6 und CoCl_6 (letzteres nicht frei bekannt). Platin und noch mehr Palladium streben dem zweiwertigen Zustande zu, Palladium, das am tiefsten schmilzt, vermag sogar ein Suboxyd Pd_2O zu bilden.

Überall ist die p. 761 vermutete durchgehende Regelmäßigkeit, daß die Wertigkeit von Element zu Element mit seiner Flüchtigkeit in den Vertikalreihen des periodischen Systems abnimmt, nicht zu verkennen.¹

Von gleicher Wertigkeit der einzelnen Glieder einer solchen Reihe zu sprechen hat daher nur Sinn, wenn sie im einzelnen auf vergleichbare Umstände, d. i. also in erster Linie auf vergleichbare Temperaturen bezogen wird, und die vorstehenden Betrachtungen zeigen, daß diese Regel im periodischen Systeme besser zum Ausdrucke kommt, als man bisher annahm. Natürlich können aber eine Reihe Verbindungen anderer Valenzstufen als

¹ Abegg gelangt (l. c. p. 8) zu der ähnlich klingenden Annahme, daß die Wertigkeit der Elemente mit ihrer Dichte wächst. Die Dielektrizitätskonstante, die erfahrungsgemäß eine Funktion der Raumerfüllung ist, soll allgemein mit der Dichte wachsen (dagegen ist darauf hinzuweisen, daß H_2O und HCN die Flüssigkeiten mit größter Dielektrizitätskonstante, aber durchaus nicht mit größter Dichte vorstellen), zugleich mit ihr soll aber auch die Aufnahmefähigkeit für elektrische Ladungen, also im Sinne der Elektroaffinität, die Tendenz zunehmen, eine größere Zahl von Valenzeinheiten abzusättigen, wenn die Dielektrizitätskonstante des Atoms groß ist. Nun findet man aber die aufgestellte Regel einer Parallelität von Valenz und Dichte in den Reihen

Zn, Cd, Hg;
 B, Al, Ga, In, Tl;
 C, Si, Ge, Sn, Pb;
 As, Sb, Bi

nicht bestätigt, während eine Parallelität von Valenz und Schwerflüchtigkeit nicht zu verkennen ist.

der stabilen erhalten werden, wenn man die Methoden der Chemie verwendet, unbeständige Körper darzustellen, also Verminderung der Zersetzungsgeschwindigkeit durch plötzliche Abkühlung (z. B. durch Reaktionen in elektrischen Funken), Anwendung des Gesetzes der Reaktionsstufen oder Abscheidung eines Körpers, der nur spurenweise in einem Gleichgewichtszustande vertreten ist, durch kontinuierliches Entfernen desselben aus dem Reaktionsgemische (z. B. wenn es als unlöslicher Körper aus einer Lösung, als fester oder flüssiger Körper aus einem Gasgemische sich abscheidet) und andere mehr.

Ist die Valenz der höher siedenden Elemente aber auch sicher größer wie die homologer flüchtigerer Elemente, so verlangt doch eine Eigentümlichkeit, die bereits allbekannt ist, eine Erwähnung. Es ist dies die Abnahme der Tendenz zur Verbindung mit positiven Gruppen oder Elementen bei zunehmender Affinität zum Sauerstoff und Chlor. Sie ist keine durchgreifende, so wächst die Affinität zum Chlor in der Reihe N, P, As, Sb und doch bildet Sb allein eine Verbindung $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$, die unzersetzt flüchtig ist. Bi hat wieder geringere Affinität zum Chlor und bildet allein in dieser Reihe keine Wasserstoffverbindung.¹ Deutlicher zeigt sich diese Erscheinung in den Reihen O, S, Se, Te und F, Cl, Br, J. Mit abnehmender Affinität zum Sauerstoff erlangen in der achten Gruppe Pt und Pd die Fähigkeit, Wasserstoff zu lösen (eine Verbindung ist nicht sicher bekannt). Trotzdem liegt kein Grund vor, an der ausgesprochenen Regel, daß die Wertigkeit homologer Elemente mit ihrer Flüchtigkeit abnimmt, etwas zu ändern. Denn statt die Wertigkeit hauptsächlich auf die Sauerstoff- und Halogenverbindungen der Elemente zu beziehen, wie wir es getan haben, weil diese Verbindungen viel all-

¹ Auch Nb hat größere Affinität zum Sauerstoff und den Halogenen wie V und Pr und bildet ein NbH , während von den anderen Metallen keine Wasserstoffverbindung bekannt ist. Cu ist positiver wie Ag und Au und bildet CuH , während Ag und Au gar nicht mit Wasserstoff zusammentreten. Gerade die elektropositivsten Elemente der zwei ersten Gruppen liefern besonders leicht Amalgam und Legierungen u. a. m.

gemeiner bekannt sind als die Wasserstoffverbindungen, kann man die Summe der Affinitätseinheiten, mit denen ein Element mit Sauerstoff oder Chlor und Wasserstoff (oder Metall) in maximo zusammentritt, in Rechnung bringen und findet wieder, daß ihre Summe mit der zunehmenden Flüchtigkeit homologer Elemente abnimmt.

Gilt diese Regel also im allgemeinen, so gilt sie doch nicht für die Affinität zum Wasserstoff im besonderen. Bei dieser Spezialisierung sind offenbar noch andere Faktoren zu berücksichtigen, so vorwiegend der positive und negative Charakter der Elemente. Die Beantwortung dieser Fragen schlägt aber in ein anderes Kapitel als das der chemischen Valenz, in das der chemischen Affinität zu den einzelnen Elementen, deren Erörterung an anderem Orte versucht werden soll. Es ist jedoch wichtig zu bemerken, daß die Summe der aktiven Affinitätseinheiten von dem mehr positiven oder negativen Charakter des Elementes unabhängig ist, d. h. daß unter vergleichbaren Umständen die Abnahme der negativen Affinitäten von einer etwa proportionalen Zunahme der positiven begleitet ist, so daß auch die Summe beider aktiven Affinitätseinheiten für homologe Elemente eine Funktion ihrer Flüchtigkeit, für einzelne Elemente eine Funktion der Temperatur ist.
