

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0182

LOG Titel: 9. Valenztheorie und Strukturchemie

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

positives Atom durch ein solches elektronegativer Natur zu substituieren, ohne dass der Gesamtcharakter der Substanz wesentlich geändert wurde. Auf Grund dieser Erscheinung musste die einseitig dualistische Anschauung von *Berzelius* definitiv der allerdings nicht minder einseitigen unitären Betrachtungsweise weichen. Jede Verbindung bildet danach ein in sich geschlossenes Ganze. Das Verhalten eines Körpers ist gegeben durch Zahl und Lagerung der Atome und hängt nur unwesentlich von der chemischen Natur der Substituenten ab.

Zur Klassifizierung der organischen Verbindungen schuf *Gerhardt*³²⁾ die rein formale Typentheorie, wonach sich sämtliche Körper gewissen Typen unterordnen lassen. Es wurden folgende typische Verbindungen verwandt: Wasserstoff H—H zur Erklärung der Kohlenwasserstoffe, H—Cl für die organischen Halogenide, H₂O für Alkohole, Äther und Säuren, NH₃ für Amine u. s. w. Die Typenlehre war nichts weiter als eine zweckmässige *Gruppierung* der organischen Verbindungen, eine *Erklärung* war erst ermöglicht durch die Aufstellung der Lehre von der *Valenz* oder *Wertigkeit* der chemischen Elemente durch *Frankland*.

9. Valenztheorie und Strukturchemie. Durch den Vergleich der von ihm entdeckten metallorganischen Verbindungen, d. h. der Substanzen, welche organische Reste mit Metall verbunden enthalten, mit Körpern der anorganischen Chemie wurde *Frankland*³³⁾ zu dem Schlusse geführt, dass jedes Elementaratom durch die Fähigkeit ausgezeichnet sei, sich stets mit einer *ganz bestimmten Anzahl* anderer Elementaratome oder Reste zu verbinden. Die Valenzlehre stellt sich somit als Erklärung des Gesetzes der multiplen Proportionen dar. Dass z. B. bei den Derivaten des Stickstoffes, Phosphors, Arsens und Antimons die Anzahl der mit dem betreffenden Grundstoff verbundenen Atome in der Regel 3 oder 5 beträgt, ist auf eine Fundamenteigenschaft dieser Elementaratome, ihr *Sättigungsvermögen* (Valenz, Wertigkeit, Atomigkeit) zurückzuführen.

Allgemeine Anerkennung fand jedoch die Lehre *Frankland's* erst, als *Kekulé*³⁴⁾ in seiner denkwürdigen Abhandlung „Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und die chemische Natur des Kohlenstoffs“ zuerst aus der Valenztheorie die

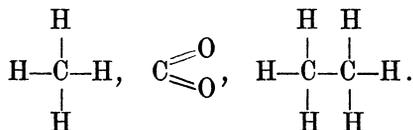
32) Ann. chim. phys. (3) 37 (1851), p. 331; *Traité de chimie organique*, 4, Paris 1856.

33) Ann. d. Chemie 85 (1853), p. 329.

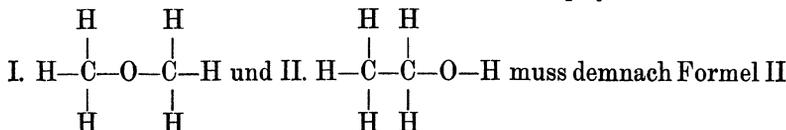
34) Ebenda 106 (1858), p. 129.

Konsequenzen für die organische Chemie zog und aus der Zusammensetzung der einfachsten organischen Substanzen die Vierwertigkeit des Kohlenstoffes folgerte. „Betrachtet man die einfachsten Verbindungen dieses Elementes CH_4 , CH_3Cl , CCl_4 , CHCl_3 , COCl_2 , CO_2 , CS_2 und CNH , so fällt es auf, dass die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst mögliche, als Atom erkannt haben, stets vier Atome eines ein- oder zwei eines zweiatomigen Elementes bindet, dass allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich vier ist. Dies führt zu der Ansicht, dass der Kohlenstoff vieratomig ist.“ Indem *Kekulé* ferner die Annahme machte, dass auch mehrere Kohlenstoffatome mit einander in direkte Bindung treten können, war der Grund zur Strukturchemie gelegt.

Stellt man die einfache Bindung zweier Valenzen durch einen Strich, die sogenannte „doppelte Bindung“, wie sie z. B. zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff angenommen wurde, durch einen doppelten Strich dar, so gelangt man beispielsweise für das Methan CH_4 , die Kohlensäure CO_2 und das Äthan C_2H_6 zu folgenden Konstitutionsformeln:



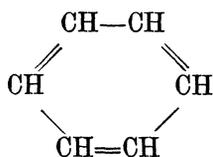
Die Isomerie zwischen z. B. Methyläther und Äthylalkohol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) findet folgendermassen ihren Ausdruck: Da im Äthylalkohol bei der Einwirkung von Salzsäure ein Chlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ entsteht, bei dem mithin eine OH-Gruppe durch Cl ersetzt ist, muss von vornherein ein Sauerstoffatom mit einem Wasserstoffatom in direkter Bindung gestanden haben. Von den bei Vierwertigkeit des Kohlenstoffes, Zweiwertigkeit des Sauerstoffes und Einwertigkeit des Wasserstoffes möglichen beiden Strukturformeln für eine Substanz $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$:



dem Alkohol, Formel I dem Äther zukommen, womit in der That sämtliche Reaktionen der beiden Isomeren durchaus übereinstimmen.

Die Frage nach der Anzahl der möglichen Isomeren hat gelegentlich eine weitergehende mathematische Behandlung erfahren. Vgl. hierzu den folgenden Beitrag von *E. Study* in Nr. 46.

Die Valenzlehre feierte ihre grössten Triumphe auf dem Gebiete der organischen Chemie, zumal nachdem *Kekulé* auch die aromatischen Verbindungen auf Grund seiner Benzolformel



zu erklären gewusst hatte. Dagegen war ihre Anwendbarkeit auf anorganischem Gebiete nur beschränkt, und zwar aus folgendem Grunde: die aus der rein formalen, unitären Typentheorie *Gerhardt's* hervorgegangene Lehre von der Wertigkeit der Elemente berücksichtigte nicht die elektrochemischen, qualitativen Verhältnisse, die ja gerade in der anorganischen Chemie die Hauptrolle spielen. Trotzdem sind diese Beziehungen auch für die Valenz von grosser Bedeutung. So kann der Stickstoff nur drei Atome des elektropositiven Wasserstoffes im Ammoniak NH_3 binden, während er im Salpetersäureanhydrid N_2O_5 mit fünf Atomen des elektronegativen Sauerstoffes verbunden ist. Die Wertigkeit des Stickstoffes beträgt daher je nach den Umständen 3 oder 5, und gerade derartige Beobachtungen veranlassten den auch heute noch nicht vollständig beendigten Streit um das Problem, ob das Sättigungsvermögen eines Elementes konstant ist oder eine veränderliche Grösse darstellt.

Kekulé selbst fasste die Valenz als Fundamentealeigenschaft der chemischen Grundstoffe, daher als konstant, als ebenso unveränderlich wie die übrigen Eigenschaften der Atome, z. B. die Atomgewichte, auf. Als massgebend für die Grösse der Atomigkeit betrachtete er nur die Verbindungen eines Elementes, welche in dampfförmigem Zustande beständig sind. So folgerte er aus dem Zerfall des Salmiaks in Ammoniak und Salzsäure, $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$, sowie der Spaltung des Phosphorpentachlorides in Trichlorid und Chlor, $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, Reaktionen, die bei höherer Temperatur eintreten, dass die normale, konstante Wertigkeit des Stickstoffes und Phosphors drei betrage. Zur Deutung derjenigen Derivate, in denen die Elemente anscheinend eine höhere Valenz bethätigten, nahm er besondere von Molekül zu Molekül wirkende Kräfte an. Derartige Substanzen wurden als „Molekülverbindungen“ von den atomistischen unterschieden.

In dieser Form konnte sich die Theorie einer konstanten Wertigkeit nicht lange halten. Bald wurde das Phosphorpentafluorid bekannt, eine auch in Gasform beständige Substanz, in welcher der

Phosphor unzweifelhaft mit fünf Affinitäten fungiert. Ferner war es ja lange bekannt, dass sich der Stickstoff in den Oxyden NO , N_2O_3 , NO_2 und N_2O_5 je nachdem als zwei-, drei-, vier- und fünfwertig erweist. Der Kohlenstoff bethätigt im Kohlenoxyd CO zwei, im Kohlendioxyd CO_2 vier Affinitäten. Alle diese Thatsachen führten zur Aufstellung der Lehre eines Wechsels der Valenz. Danach sollte dasselbe Atom bald mit der einen, bald mit einer anderen Wertigkeit auftreten. Die Verbindungen CO und CO_2 z. B. finden leicht ihre Erklärung in der Annahme, dass der Kohlenstoff in dem ersten Derivate zwei-, im anderen Falle vierwertig ist.

Demgegenüber muss freilich betont werden³⁵⁾, dass die Hypothese einer wechselnden Valenz in dieser Form überhaupt kein wissenschaftlicher Erklärungsversuch ist, sondern nichts weiter als eine blosser Umschreibung des Gesetzes der multiplen Proportionen. Von einer wirklichen Theorie kann erst die Rede sein, wenn man ausgeht von der Annahme eines konstanten maximalen Sättigungsvermögens und die Gründe aufsucht, weshalb in bestimmten Fällen das Maximum nicht erreicht ist. Als solche Gründe kommen in erster Linie die rein qualitativen, elektrochemischen Beziehungen in Betracht, und hier ist in der That der Punkt, an dem die lange vernachlässigte dualistische Theorie von *Berzelius* wieder einsetzen kann. Wirklich liegen aus der neuesten Zeit eine Reihe von Arbeiten vor, die auf Grund dieser Prinzipien die alte Lehre von der Wertigkeit der Elemente zu erneuern und erweitern suchen³⁶⁾. Der Streit um konstante oder wechselnde Valenz ist eigentlich nur ein Streit um Worte, indem man mit dem Worte „Valenz“ zwei verschiedene Begriffe bezeichnet: 1) das Sättigungsvermögen, d. h. die grösste Anzahl von Atomen, die ein bestimmtes Atom zu binden vermag, die natürlich eine konstante Grösse ist; 2) den in einer Verbindung erreichten Substitutionswert, d. h. die Anzahl, die in eine Verbindung gerade eingetreten ist. Diese ist von äusseren Bedingungen (Temperatur, elektrochemischer Charakter u. s. w.) abhängig, mithin wechselnd.

Immerhin war aus den angeführten Gründen die Theorie einer wechselnden Valenz bei ihrer Einführung nicht imstande, ein genügendes Klassifizierungssystem auch für die anorganischen Verbindungen abzugeben. Man war infolgedessen auf einen andern Weg angewiesen. Ein solcher bot sich dar in dem periodischen System der Elemente.

35) *F. W. Hinrichsen*, Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre, Stuttgart 1902, p. 15.

36) S. z. B. *Abegg*, Ztschr. f. anorg. Chem. 39 (1904), p. 330; *Hinrichsen*, Ann. d. Chem. 336 (1904), p. 168.