

# Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen.<sup>1</sup>

Von

R. ABEGG.

Mit 1 Figur im Text.

Inhalt: 1. Affinität und Valenz: Isolierbarkeit von Verbindungen. S. 331. — Affinität und Valenz. S. 333. — Molekularverbindungen. S. 333. — Gründe für Valenzvariation. S. 334. — Polarität der Valenz. S. 337. — Erkennung minimaler Ionisation. S. 338. — Amphotere Natur der Elemente. S. 340. — Variation der Affinität mit der Atomgröße und Polarität. S. 341. — Alle Elemente haben zwei Arten von Valenz. S. 342. — Kriterien über die polare Funktion eines Elements in Verbindungen. S. 344. — Konstitution der Elementarmolekeln. S. 345. — Gibt es unpolare Affinität? S. 346. — Unterschiede der beiden Valenzarten. S. 347.

2. Die Molekularverbindungen: Einteilung. S. 349. — Verbindungen gleicher Molekeln. Assoziation. S. 349. — Verbindungen verschiedener Molekeln. „Molekularverbindungen.“ S. 351. — Lösungen als Molekularverbindungen. Dissoziierende Kraft. S. 353. — Komplexe Ionen. S. 360. — Valenzstruktur der Komplexionen. S. 362. — Oxyssäuren. S. 364. — Affinitätsunterschiede der Haupt- und Nebengruppen. S. 366. — Die achte Gruppe. S. 368. — Kohlenstoff. S. 369. — Verhältnis der Theorie zu früheren. S. 373. — Valenz und Elektrizitätstheorie. S. 376.

## I. Affinität und Valenz.

Die chemische Wechselwirkung zweier Stoffe setzt das Vorhandensein einer besonderen Art von Kraft, der chemischen Kraft, voraus, deren Intensität, wie GULDBERG und WAAGE gelehrt haben,

<sup>1</sup> Diese Schrift erschien in kürzerer Form in Christiania Videnskabs-Selskabets Skrifter 1902 (Nr. 12) unter dem Titel „Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen“. Sie war aus einer Vorlesung entstanden und bei der Niederschrift hatte mich Dr. O. SACKUR verständnisvoll unterstützt. Die hier angebrachten Erweiterungen sind teils der inzwischen erschienenen Literatur entnommen, teils auch vielfachen Anregungen entsprungen, für deren freundliche Übermittlung ich vielen Fachgenossen zu aufrichtigem Dank verpflichtet bin. Namentlich möchte ich ihn den Herren E. BOSE, W. LÖB, R. LORENZ, E. v. MEYER, B. RATHKE, O. SACKUR u. P. WALDEN an dieser Stelle abstaten.

sowohl von der Konzentration der Stoffe, wie von ihrer chemischen Natur abhängt. Die Erfahrung der genannten Forscher hat gezeigt, daß sich mathematisch die gesamte chemische Triebkraft einer Reaktion als das Produkt zweier Faktoren darstellt, deren einer, während der Reaktion variabler, die Konzentration ist, während der andere, konstante, der chemischen Individualität der reagierenden Stoffe d. h. ihrer Affinität, Rechnung trägt. Deshalb nimmt die Reaktionstendenz, mit dem Verschwinden der reagierenden Stoffe ab, während gleichzeitig eine Gegenkraft, die Tendenz zur Rückbildung der Reagentien seitens der Reaktionsprodukte, entsprechend ihrer Menge anwächst.

**Isolierbarkeit von Verbindungen.** Von dem Grössenverhältnis der beiden Tendenzen, d. i. der Affinitäten von Reaktion und Gegenreaktion, hängt bei gegebenen Konzentrationen die Lage des Gleichgewichts ab, und wenn wir bei einer Reaktion einen oder mehrere der reagierenden Stoffe merklich vollständig verschwinden sehen, so muß die zwischen ihnen wirksame Affinität sehr viel gröfser sein, als die zwischen ihren Reaktionsprodukten. Die Beständigkeit von stabilen Verbindungen, wie etwa von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ist daher, streng genommen, nur denkbar, wenn wir mit ihnen notwendig koexistierende endliche, wenn auch oft unnachweisbar kleine Mengen ihrer unverbundenen Komponenten, also in unseren Falle freies  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$  annehmen. Daß dem so ist, beweisen uns deren bei steigender Temperatur kontinuierlich zunehmende und ins Gebiet der Nachweisbarkeit gelangenden Mengen.

Solche stabile, d. h. im Gleichgewicht mit ihren Muttersubstanzen befindlichen, Verbindungen sind also von diesen, theoretisch genommen, überhaupt nicht isolierbar, da jeder Versuch, sie von den Muttersubstanzen zu reinigen, deren Neubildung durch Dissoziation herbeiführen würde. Praktisch gesprochen: reine stabile Verbindungen können nur als ein Produkt extrem großer Affinität ihrer Bestandteile gelten.

Sind die Affinitäten geringer, so müssen wir zwei Fälle unterscheiden:

1. labile Verbindungen, deren Isolierbarkeit in einer Zusammensetzung nach stöchiometrischen Verhältnissen ihrer Bestandteile nur dadurch möglich ist, daß die Abscheidung und das Auftreten ihrer Zersetzungsprodukte in endlicher Zeit nur langsam vor sich geht. So besteht bei niederen Temperaturen  $\text{KClO}_3$  frei von

KCl und Sauerstoff<sup>1</sup>, da der Zerfall in diese erst bei höheren Temperaturen merkliche Geschwindigkeit annimmt. Ebenso ist Ozon  $O_3$  bei tiefen Temperaturen isolierbar, weil seine Zersetzung dort nur langsam erfolgt.<sup>2</sup> Solche Verbindungen befinden sich also nicht im Affinitätsgleichgewicht mit ihren Muttersubstanzen.

2. stabile Verbindungen; diese erfordern die Anwesenheit meßbarer Mengen ihrer Komponenten. Diese Mengen können entweder mit der Verbindung zu einem homogenen System zusammentreten, und werden dann durch ihre Konzentrationen oder Partialdrucke gemessen, so die Verbindung  $PCl_5$ , neben der stets freies  $PCl_3$  und  $Cl_2$  (im gemeinsamen gasförmigen System) vorhanden sind, oder sie treten heterogen in anderen Phasen auf und erlauben dann, die Verbindung, als nach stöchiometrischem Verhältnis zusammengesetzt, zu isolieren. So ist es für das feste  $PCl_5$ , das sich aus dem Dampfgemisch von  $PCl_5$ ,  $PCl_3$  und  $Cl_2$  abscheidet; ferner seien als Beispiele von vielen genannt:  $CaCO_3$ , dessen Komponenten  $CaO$  und  $CO_2$  neue Phasen bilden, und die große Zahl von Kristallwasser- wie Ammoniakverbindungen, die bestimmte  $H_2O$ - resp.  $NH_3$ -Dampf-tensionen beanspruchen, um neben einer Gasphase oder Lösung beständig zu sein.

Als Beispiele für den erstgenannten viel häufigeren Fall geringer Affinitätsäufserung dürfen noch die Lösungen angeführt werden, indem man sie als chemische Verbindung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff auffaßt<sup>3</sup>, die sich neben ihren zum Teil noch freien Komponenten in homogener Mischung befinden. Dafür spricht die Wärmetönung, die bei vielen Lösungsvorgängen auftritt, und vor allem die Erfahrung eines selektiven Lösungsvermögens, welches eine ausgeprägte Funktion der chemischen Natur der beiden Lösungskomponenten ist, also die Wirkung chemischer Kräfte dokumentiert, die ja unter Umständen auch oft zu stöchiometrischen Verbindungsverhältnissen führen (Kristallwasser, Kristallalkohol, Kristallbenzol, Kristallhydroperoxyd etc.).

<sup>1</sup> HELMHOLTZ, s. Königsberger, Helmholtz II, S. 379.

<sup>2</sup> WARBURG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 48 (1901), 1126; *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 711. — NERNST, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 891.

<sup>3</sup> Diese Auffassung wird bereits von GULDBERG und WAAGE (*Ostw. Klass.* 104, S. 17) angenommen. Sie ist offenbar notwendig, denn es ist extrem unwahrscheinlich, daß die Dissoziationsprodukte einer Verbindung nie mit ihr homogen mischbar seien. Sind sie aber mischbar, so ist das Produkt offenbar eine Lösung (so im Falle der Dissoziation von Glaubersalz in  $Na_2SO_4$  und  $H_2O$  und vielen anderen Salzhydraten). Auch MENDELEJEFF (*Grundlagen d. Chemie*, S. 119—122, Leipzig 1892) spricht diesen Gedanken schon mit aller Klarheit aus.

Der Unterschied zwischen den isolierbaren und den dissoziierenden stabilen Verbindungen ist zweifellos nicht ein Wesens-, sondern lediglich ein Grad-Unterschied; denn es wäre offenbar unlogisch, lediglich aus der größeren oder geringen Stärke der Affinitäten eine Wesensverschiedenheit zu konstruieren.

**Affinität und Valenz.** Die Erfahrungstatsache, daß die einem Atom innewohnende Affinität trotz beliebiger Stärke nie beliebig viele andere Atome, sondern nur eine begrenzte kleine Zahl zu binden vermag, hat zu dem Begriff der Valenz geführt, der, wie die ersten Erfahrungen ergaben, eine für jedes Atom unveränderliche Eigenschaft zu sein schien. Dieser Begriff der konstanten Valenz vermochte jedoch nicht, allen chemischen Erfahrungen gerecht zu werden; sondern die Existenz von Verbindungen wie  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_5$ ,  $InCl$ ,  $InCl_2$ ,  $InCl_3$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ , deren Molekulargröße nach der Dampfdichte feststeht, kann unmöglich anders aufgefaßt werden, als daß nicht alle Valenzen ihre Affinität betätigen, die sie unter anderen Umständen oder in anderen Kombinationen ausüben. Hieraus folgt weiter, daß in solchen Fällen die Affinität der verschiedenen Valenzen eines Atoms nicht gleich stark wirken kann, denn sonst würden nicht einzelne vor anderen gelöst werden, wie es z. B. beim Übergang von  $FeCl_3$  in  $FeCl_2$  erfolgt.<sup>1</sup>

Wir werden also auch auf diesem Wege zur Annahme von schwächeren Affinitäten geleitet, deren Kennzeichen die Lockerheit des molekularen Zusammenhalts und demzufolge das Auftreten der freien Komponenten bildet. Und solche lockeren Verbindungen, wie wir sie oben als zweite Klasse bezeichneten, werden wir hauptsächlich zwischen Elementen zu erwarten haben, die häufig nicht ihre sämtlichen Valenzen betätigen, da die Nichtbetätigung von Valenzen für die Schwäche ihrer Affinität spricht.

„**Molekularverbindungen**“. Die übliche Auffassung der chemischen Verbindungen unterscheidet ebenfalls zwei Klassen, von denen die eine ihren Zusammenhang den nach konstanter Valenz wirkenden Affinitäten zwischen den Atomen verdankt, die andere solchen Kräften, die zwischen Molekeln wirken.

Die letzteren, die sogenannten Molekularverbindungen, sind deshalb von den übrigen abgesondert worden, weil ihre Zusammensetzung sich nicht durch die ihren Elementen gewöhnlich zukommende

<sup>1</sup> Siehe auch die Anmerkung S. 336. Die Begriffe „Affinität“ und „Valenz“ stehen zueinander etwa in demselben Verhältnis wie Volt und Coulomb, ersterer bezeichnet eine Intensität, letzterer eine Quantität.

Valenz erklären läßt, und dieselben verhältnismäßig leicht in einzelne molekulare Bestandteile zerfallen, so daß man zwischen ihnen schwächer wirkende und deshalb andersartige Bindungskräfte als die Atomaffinitäten angenommen hat.

In dieser Statuierung zweier wesensverschiedener Bindungskräfte liegt eine doppelte Willkür: erstens hat man den kontinuierlichen Übergang von starken zu schwächeren Affinitätsäusserungen zerrissen, der erfahrungsgemäß sehr häufig auftritt, wie man an den Wasserstoffverbindungen der Halogenreihe und vielen anderen Beispielen sehen kann; zweitens ist die Annahme nicht notwendig, daß die von einem Element gewöhnlich betätigte Valenz die obere Grenze seiner Valenzfähigkeit darstellt.

Es scheint daher der Versuch lohnend, auch die Molekularverbindungen als das Resultat von Atomaffinitäten aufzufassen und den Unterschied zwischen ihnen und den beständigeren Verbindungen fallen zu lassen.

Damit müssen wir allerdings auf den für die Systematik besonders der organischen Chemie so wertvoll gewordenen Begriff der konstanten Valenz verzichten, wenigstens soweit dieser die stete Betätigung sämtlicher Valenzen verlangt, und wir müssen — im Einklang mit vielfachen Erfahrungen der anorganischen Chemie — den Atomen die Fähigkeit zuschreiben, ihre Valenzen je nach den äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) und vor allem je nach der Natur der ihnen gegenüber tretenden Elemente in wechselnder Anzahl und mit größerer oder geringerer Intensität in Wirkung zu bringen.

Mit dieser Anschauung können wir offenbar allen chemischen Verbindungen gerecht werden; sie würde jedoch nichts besseres darstellen, als eine Umschreibung der Tatsachen, wenn es nicht gelingt, gesetzmäßige Beziehungen aufzudecken, welche das wechselnde Auftreten der Valenzen beherrschen, worauf **LOTHAR MEYER**<sup>1</sup> mit Recht hingewiesen hat, allerdings mit der Absicht, die obige Anschauung wegen des Fehlens solcher Beziehungen zu verwerfen.

Es ist daher unsere Aufgabe, solche Beziehungen aufzufinden und damit die Berechtigung der Annahme einer wechselnden Valenz nachzuweisen.

**Gründe für Valenzvariation.** Das periodische System, das ja zurzeit die einzige umfassende Systematik der chemischen Ele-

<sup>1</sup> Moderne Theorien der Chemie, (5. Aufl.), S. 336; vergl. auch die treffende Darstellung von **HINRICHSSEN**, Ahrens'sche Sammlung von Vorträgen, Bd. 7.

mente darstellt, gibt auch eine ausgeprägte Beziehung der maximalen Valenzmöglichkeiten zum Atomgewicht; denn eine Übersicht über die Reihe sämtlicher bekannten Verbindungen lehrt, daß allen Atomen bestimmte obere Grenzwerte der Valenz zugeschrieben werden können, die jedoch oft nicht erreicht werden. Wir wollen nun zunächst mit MENDELEJEFF annehmen, daß die höchsten Sauerstoffverbindungen (wir wollen hinzufügen: die Basen- oder Säureanhydride, also nicht die „Superoxyde“) der Elemente, den Sauerstoff als zweiwertig gesetzt, ihre Maximalvalenz darstellen.

Danach scheint die Maximalvalenz im allgemeinen übereinstimmend mit der Gruppennummer des periodischen Systems, der das Element zugehört.

Nun zeigt sich jedoch noch eine zweite ausgeprägte Regelmäßigkeit, nämlich daß die Valenz der Elemente gegenüber dem Wasserstoff von der 4. Gruppe an kontinuierlich abnimmt.

Es muß hiernach zunächst hervorgehoben werden, und darf gleichzeitig als allgemeine Erfahrungstatsache gelten, daß die Valenzbetätigung eines Elements abhängig von der Natur seines Gegenparts ist. Es ist also zu erwarten und entspricht ebenfalls den Tatsachen, daß die Valenz eines Elements um so stärker variiert, je verschiedener die ihm entgegretenden Elemente sind. Ein Maß für diese Verschiedenheit der Elemente ist vor allem ihre Horizontalentfernung im periodischen System oder die damit parallel gehende Elektroaffinität<sup>1</sup>, denn offenbar erreicht die in der chemischen Verbindungswelt charakteristischste Eigenschaft, die Fähigkeit der Ionenbildung, ihre extremen Unterschiede in den Endgliedern der Horizontalreihen. Hieraus ergibt sich die Natur des Unterschiedes als eine polare, und wir wollen uns nun im folgenden zunächst mit den Verbindungen der polar verschiedenen Elemente befassen. Dabei sei jedoch hervorgehoben, daß strenggenommen alle Elemente an Elektroaffinität graduell voneinander abweichen, so daß wir schließlich auch die Verbindungen der einander sehr nahestehenden Elemente in den Kreis unserer Betrachtungen zu ziehen haben werden.

Die Elektrovalenz, d. i. die Valenz für Ionenladungen, die in den Ionenbildenden Verbindungen zur Geltung kommt, zeigt sich nun durchweg gleich oder geringer als die der Gruppenzahl nach anzunehmende Maximalvalenz. Eine Ausnahme bilden lediglich die der ersten Nebengruppe angehörigen Metalle Cu, Au und vielleicht auch Ag, die auch zwei- und dreiwertig auftreten können.

<sup>1</sup> ABECC und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* 20, 496 ff.

Man kann nun feststellen, wie schon ABEGG und BODLÄNDER getan haben, daß in Fällen, wo dasselbe Element in mehreren Elektrovalenzstufen auftreten kann, die Affinitäten der über die niedrigeren Stufen hinausgehenden Valenzen meist schwächer sind als die anderen. Hierfür spricht schon die Erfahrung, daß die Wärmetönungen pro Äquivalent für die niedrigeren Verbindungsstufen immer größer sind als die der höheren. Auch ist das chemische Potential z. B. des Chlors in den höheren Verbindungsstufen  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_3$ ,  $\text{PbCl}_4$ ,  $\text{PCl}_5$  offenbar erheblich größer als in  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ .

Wenn wir daher annehmen, daß die Affinitäten aller Valenzen eines Atoms, solange noch keine in Wirkung getreten ist, gleich stark sind, so ergibt sich, daß die Absättigung der ersten Valenzen die Affinität der folgenden abschwächt, und zwar um so mehr abschwächt, je mehr der verfügbaren Valenzen schon in Anspruch genommen sind.

Suchen wir für diese Erfahrung nach einer Erklärung, so können wir die OSTWALD'sche Anschauung über das Verhalten der zweibasischen Säuren als Analogon heranziehen.

OSTWALD hat nämlich gefunden, daß bei zweibasischen Säuren die Abspaltung des zweiten Wasserstoffions um so schwerer erfolgt, je näher die Carboxylgruppen beieinander in der Molekel stehen, und sieht den Grund dafür in der elektrostatischen Abstofsung, welche die neu aufzunehmende Ladung durch die schon vorhandene erfährt.

Diese Anschauung läßt sich ohne weiteres auf die Elektrovalenzverhältnisse mehrwertiger Elemente übertragen: die Bildung der höheren Verbindungsstufen, d. h. die Aufnahme neuer Valenzladungen wird um so schwerer, je mehr Ladungen bereits aufgenommen sind.

Besitzt ferner ein Atom eine hohe Maximalvalenz, so werden die einzelnen Valenzstellen einander näher liegen, als bei Atomen mit geringer Maximalvalenz; daher muß auch die elektrische Absättigung einer Valenz eines vielwertigen Atoms die Affinität der übrigen Valenzen zum Elektron mehr schwächen, als in einem wenigerwertigen Atom.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Die Herstellbarkeit praktisch reiner Verbindungen einer bestimmten Valenzstufe, z. B. von  $\text{FeCl}_3$  ohne Beimengung von  $\text{FeCl}_2$ , zeigt übrigens, wie enorm die Affinitätsverschiedenheiten der einzelnen Valenzen sein müssen. Denn das gebundene Element, z. B. Cl, muß sich auf die einzelnen Valenzen gemäß dem Verhältnis der Affinitätskonstanten jeder Valenz nach dem Massenwirkungsgesetz verteilen.

**Polarität der Valenz.** Und was sicher für die Bindung der Elektronen gilt, das scheint man berechtigt, auch auf die Bindung der Atome zu übertragen; denn unzweifelhaft bestehen auch in wesentlich nichtionisierten Verbindungen vielfach, vielleicht immer, die polaren Gegensätze der Komponenten fort. Dafür spricht auch die Erfahrung; denn z. B. die Valenz gegen Chlor fällt in der 5. bis 8. Gruppe des periodischen Systems gleichzeitig mit der steigenden Maximalvalenz, wie sich aus der Reihe der höchsten Chlorierungsstufen  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{JCl}_3$  und der höchsten Fluorierungsstufen  $\text{SF}_6$  und  $\text{JF}_5$  ersehen läßt. Es bildet sich also in der N-Gruppe mit Cl noch die der Maximalvalenz 5 entsprechende Verbindung, in der folgenden Gruppe mit der Maximalvalenz 6 ist aber die höchste bekannte Chlorierungsstufe nur noch durch  $\text{SCl}_4$  repräsentiert, und die 7-wertigen Halogene betätigen gegen Cl höchstens 3 Valenzen im  $\text{JCl}_3$ .

Und noch eine zweite Folgerung ergibt unsere Auffassung: da in jeder Gruppe mit steigendem Atomgewicht gemäß der **LOTHAR MEYERSCHEN** Kurve auch die Atomvolumina zunehmen, so bedingt dies eine mit dem Atomgewicht wachsende Entfernung der Valenzstellen; ebenso wächst mit dem Atomgewicht in jeder Gruppe die Dichte und damit erfahrungsgemäß auch die Dielektrizitätskonstante des Atoms; beide Einflüsse wirken in dem Sinne, daß die Aufnahme von Ladungen oder die Absättigung von Valenzstellen mit steigendem Atomgewicht innerhalb jeder Gruppe erleichtert wird. Es müssen daher die höheren Verbindungsstufen schwerer Elemente leichter auftreten oder im Falle gleichzeitiger Existenz beständiger sein, als bei den leichteren Elementen derselben Gruppe. Bei den Haloiden der 5. und 6. Gruppe ist dies in der Tat sehr deutlich ausgeprägt: beim N ist von den Chloriden nur das sehr zersetzliche Trichlorid  $\text{NCl}_3$  bekannt, bei P ist  $\text{PCl}_3$  stabil und selbst  $\text{PCl}_5$  noch in Dampf-Form, wenn auch teilweise dissoziiert, existenzfähig. Daß sich die Reihe nicht zum As in diesem Sinne fortsetzt, deutet darauf, daß noch andere Umstände in Frage kommen; jedoch bestätigt sich die Regel wieder beim Übergang von As zu Sb, von welchem letzterem ein ganz stabiles  $\text{SbCl}_5$  bekannt ist. In der 6. Gruppe äußert sich bei den Chloriden diese Folge mehr in der Stabilitätszunahme:  $\text{SCl}_4$  spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor ab;  $\text{SeCl}_4$  ist in fester Form beständig, dissoziiert aber bei hoher Temperatur ( $200^\circ$ ) beim Verdampfen unter Chlorabspaltung;  $\text{TeCl}_4$  schließlich ist unzersetzt vergasbar. Ähnliches gilt für die Bromide:  $\text{SBr}_4$  ist nicht fälschbar;  $\text{SeBr}_4$  ist in fester Form zwar darstellbar, spaltet



aber an der Luft schon bei ca.  $70^\circ$  deutlich Brom ab;  $\text{TeBr}_4$  ist wieder vollkommen stabil, selbst als Gas. Bei den Jodiden zeigt sich genau dasselbe: bei S spaltet schon die Verbindung  $\text{S}_2\text{J}_2$ , wenn sie überhaupt existiert, Jod ab,  $\text{SJ}_4$  ist nicht existenzfähig (und der Körper  $\text{SJ}_6$  ist zweifellos aus der Literatur (s. DAMMER I, 670) zu streichen;  $\text{SeJ}_4$  verliert Jod durch Erwärmen und Lösungsmittel;  $\text{TeJ}_4$  ist deutlich beständiger.

Um diesen Fragen näher zu treten, müssen wir zunächst die obige Annahme noch näher begründen, daß auch solche chemische Verbindungen, bei denen eine meßbare Ionenbildung nicht konstatiert ist, durch Affinitätskräfte polarer Natur, wie die Elektroaffinität, zusammengehalten werden. Naturgemäß ist eine Grenze zwischen Ionenbildnern und ionisationsunfähigen Elementen nicht zu erwarten; denn die Mannigfaltigkeit der Elemente stellt uns fast jeden Elektroaffinitätsgrad zur Verfügung, und außerdem wird der Betrag der Ionenbildung bei schwach elektroaffinen Elementen, z. B. Hg, die in manchen ihrer Verbindungen, wie  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , scheinbar vollständig verschwunden ist, von der Natur des anderen Ionenbildners bestimmt, wie die Dissoziation von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  etc. zeigt.<sup>1</sup>

**Erkennung minimaler Ionisation.** Ein erstes Kriterium für das Vorhandensein von Ionen, selbst in analytisch nicht wahrnehmbaren Mengen, ist ihre Abscheidbarkeit durch den galvanischen Strom.<sup>2</sup> Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß die Elektrolyse einer Lauge, in der die Konzentration der H<sup>+</sup>-Ionen nur von der Größenordnung  $10^{-14}$ -normal ist, glatt  $\text{H}_2$  an der Kathode liefert, ebenso tritt bei vielen Säuren an der Anode trotz noch geringerer O<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration  $\text{O}_2$  auf. Ag wird aus cyankalischer Lösung, Au und Pt aus den Chlorauraten und Chloroplatinaten kathodisch abgeschieden, u. s. w. Demgemäß muß man auch in konzentrierter Schwefelsäure das Vorhandensein von S<sup>++++</sup>-Kationen (durch Dissoziation von  $\text{SO}_3$ ) annehmen, da bei ihrer Elektrolyse S — übrigens in  $\text{CS}_2$  unlöslich, wie es für eine metallische Modifikation zu erwarten ist — kathodisch abgeschieden wird.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> LEY und SCHAEFER, *Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 690; LEY und KISSEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 1357.

<sup>2</sup> Daß hier wirklich vorhandene Ionen primär abgeschieden werden, ist besonders von DANNEEL (*Internat. Chem. Kongress, Berlin 1903*) hervorgehoben worden.

<sup>3</sup> Siehe GEUTHER, *Lieb. Ann.* **109** (1859), 129 und G. MARTIN, *Chem. News* **89** (1904), 25 nach *Chem. Centrbl.* **1904** I, 420.

Ein zweites Kriterium hat WALDEN<sup>1</sup> in dem Vorhandensein meßbarer Eigenleitfähigkeit der reinen Flüssigkeiten aufgefunden, die sich besonders bei den Haloiden der 5. und 6. Gruppe zeigt, sowie bei NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>. Bei hohen Temperaturen zeigen auch oft solche Stoffe elektrolytisches Leitvermögen, also eine polare Natur ihrer Komponenten, wo dies unter gewöhnlichen Umständen nicht merklich ist; als Beispiele seien die Erdmetalloxyde des NERNSTschen Glühkörpers<sup>2</sup> sowie SiO<sub>2</sub><sup>3</sup> angeführt.

Was aber bei hohen Temperaturen gilt, muß auch bei niederen gelten, denn es kann ja nur ein gradueller Unterschied (in dem Betrag der Ionenbildung) bei verschiedenen Temperaturen bestehen. Und jüngst hat WALDEN<sup>4</sup> in nichtwässrigen Lösungen für eine ganze Reihe von Verbindungen Elektrolytnatur festgestellt, die ihn zur Annahme von Kationen wie Br', Br'', J', J'', P'', P'', As'', Sb'', Sb'', Sn'', S<sub>2</sub>'', etc. geführt hat.

Ein drittes Kriterium für das Vorhandensein endlicher Ionenmengen liefert die schnelle chemische Umsetzung mit anderen Ionen, wie denen des Wassers, bei der Hydrolyse, wo höchstwahrscheinlich entweder die H'- oder die OH'-Ionen mit den polar entgegengesetzten Ionen der Verbindung in Aktion treten, also deren Existenz voraussetzen. So werden durch die OH'-Ionen von Wasser oder Alkalien viele Chloride unter Bildung von HCl zersetzt und liefern die OH-Verbindung des vorher mit Cl verbundenen Elements, das somit seine Funktion als Kation zu erkennen gibt. Oder Sulfide zeigen durch H<sub>2</sub>S-Bildung mit Wasser die positive Natur des mit S verbundenen Elementes, wie in B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>S<sub>3</sub> etc. So ergeben sich außer den in meßbaren Mengen bekannten Kationen Be'', Al'', Sn'' etc., auch die nicht direkt nachweisbaren Kationen Sn'', Pb'', B'', Ti'', Si'', As'', P'', S<sub>2</sub>'', J'', und viele andere, indem sie OH'-Verbindungen bilden. Und ebenso ergibt die Reaktion mit den H'-Ionen des Wassers oder der Säuren die Existenz von negativen Ionen C<sub>2</sub>'' in den Karbiden, N'' in den Nitriden, P<sub>2</sub>'' in Phosphiden, As'' in Arseniden, Sb'' in Antimoniden, da bei der Zersetzung die H-Verbindungen auftreten. Besonders bemerkenswert erscheint noch die Tatsache, daß Mg<sub>2</sub>Si schon durch verdünnte Säuren, Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub> erst durch konzentrierte starke Säuren unter Entwicklung

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 25 (1900) 225.

<sup>2</sup> NERNST, s. a. BOSE, *Drudes Ann.* 9 (1902), 164.

<sup>3</sup> PLANTÉ, *Recherches sur l'électricité*, S. 166, Paris 1883.

<sup>4</sup> WALDEN, *Abnorme Elektrolyte*, *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 385.

der Si- resp. B-Wasserstoffverbindung zersetzt wird; man ersieht hieraus eine Abstufung der negativen Elektroaffinität in dem Sinne, daß das Borid noch weniger Bor-Anionen enthält als das Silicid Silicium-Anionen, da es höhere  $H^+$ -Ionenkonzentration beansprucht.

Das Studium der Zersetzung bietet also ein meist ganz unzweideutiges Mittel, um die polare Rolle der Komponenten einer Verbindung zu erkennen, So könnte es z. B. zweifelhaft scheinen, ob in einer Verbindung wie  $JCl$  das Atom  $J$  oder  $Cl$  die Rolle des positiven Elements innehat. Die Produkte der Hydrolyse geben aber sofort den Entscheid: es entsteht  $HCl$  und Jodoxyssäuren, also die  $OH^-$  des Wassers gehen an das Jod, die  $H^+$  an das Chlor, somit ist ersteres die positive, letzteres die negative Komponente des Chlorjods, und es ergibt sich damit auch als seine rationelle Benennung „Jodchlorid“ und nicht etwa „Chlorjodid“.

Einen anderen hierher gehörigen interessanten Fall stellen die Metallhydride dar. **MOISSAN**<sup>1</sup> schloß aus ihrem Unvermögen den elektrischen Strom zu leiten, daß — um unsere Anschauungsweise zu benutzen — der Wasserstoff die Rolle eines Metalloids besitze. Dieser Schluß ist offenbar nicht bündig, denn wir wissen, daß elektrolytisches Leitvermögen gerade ein Charakteristikum von Verbindungen polar verschiedener Komponenten ist. Was **MOISSAN** anscheinend aus dem Fehlen metallischer Leitfähigkeit gefolgert hat, ergibt sich aber nach unserer Schlußweise noch direkter aus seinen Beobachtungen über die Zersetzung der Hydride durch Wasser: die Metalle bemächtigen sich des  $OH^-$ , sind also, wie zu erwarten, die positiven Komponenten, und der Hydridwasserstoff verbindet sich mit den  $H^+$ -Ionen des Wassers zu Wasserstoffmolekeln  $H_2$ , die wir hier also als eine Verbindung  $H^+H^-$  polar verschiedener, materiell gleicher Atome auffassen lernen.

**Amphotere Natur der Elemente.** Die angeführten Tatsachen zwingen zu dem Schluß, daß mindestens die Elemente  $H$ ,  $B$ ,  $Si$ ,  $P$ ,  $As$ ,  $Sb$ ,  $S$ ,  $J$  befähigt sind, sowohl positive wie negative (aber nicht beide gleichzeitig) Elektroaffinität je nach der polaren Natur des mit ihnen reagierenden Elementes zu betätigen, daß also auch in Verbindungen, in denen man gewöhnlich keine polare Funktion der Komponenten annimmt, doch eine solche wirksam ist. Um diese zu prüfen, wollen wir untersuchen, ob bei solchen Verbindungen für ihre Valenzen zutrifft, was für die Elektrovalenz gilt.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 136 (1903), 591.

**Variation der Affinität mit der Atomgröße und Polarität.** Die positive Elektrovalenz soll nach unserer Theorie die Eigenschaft besitzen, sich bei den schwereren Elementen einer Gruppe in höherer Zahl zu entfalten. Diese Regel läßt sich belegen, wenn wir nahe-stehende Elemente miteinander vergleichen, und zwar in solchen Verbindungen, wo die fraglichen Elemente als die positiven Teile der Molekel anzusehen sind, indem sie mit negativeren kombiniert sind: so bildet von den Elementen N und P der leichtere Stickstoff nur ein Trichlorid, während Phosphor ein wenn auch wenig beständiges Pentachlorid besitzt. Ähnliches gilt für das Paar As, Sb.<sup>1</sup> Auch die Pentoxyde von N und P zeigen deutlich die gröfsere Beständigkeit bei dem schwereren Element.<sup>2</sup> Ganz ebenso verhalten sich die Dioxide von C und Si, da nur ersteres bei hohen Temperaturen durch Sauerstoffabspaltung in die niedrigere Wertigkeitsstufe übergeht. Auch in der 7. Gruppe finden wir Belege für unsere These; denn während dem Chlor gegenüber das Brom nur einwertig fungieren kann, vermag das Jod drei Valenzen zu entwickeln.<sup>3</sup> Auch die Fluorverbindungen der Halogene entsprechen der Regel, indem Cl nicht nachweisbar mit F reagiert, J die Verbindung  $JF_5$  liefert, während die anscheinend noch nicht analysierte Verbindung von Br mit F<sup>4</sup> vermutlich höchstens  $BrF_3$  sein wird. Sehr auffällig ist diese Abstufung auch vom Sauerstoff zum Schwefel,<sup>5</sup> denn während die 4-wertigen Verbindungen des Sauerstoffs bereits recht unbeständig und höhere noch gar nicht nachgewiesen sind, so sind sogar viele 6-wertige Schwefelverbindungen völlig stabil. Schliesslich reihen sich auch die Sauerstoffverbindungen der Halogene hier an; die höheren Oxysäuren sind beim F gänzlich unbekannt, vom Cl zum J werden sie zunehmend beständiger.

<sup>1</sup>  $AsCl_5$  ist zwar kürzlich von BASKERVILLE und BENNET (*Journ. Am. Chem. Soc.* 24 (1902), 1070) dargestellt worden, doch ist es sehr instabil.

<sup>2</sup> Dafs Bi sich hier nicht anzureihen scheint, dürfte an seiner bereits erheblichen Tendenz zur Bildung von Ionen liegen, womit ein neues Moment gegen die Erreichung hoher Valenzstufen auftritt. Dies ist vielleicht auch für die Abstufung von P zu As verantwortlich, die sonst der angezogenen Regel widerspräche.

<sup>3</sup> Die SCHÜTZENBERGERSCHE Verbindung  $J(C_2H_5O_2)_3$ , die schon JÖRGENSEN [v. S. 14 Overjodider S. 102] als Beweis der Mehrwertigkeit anführt, scheint nach ARONHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 26 nicht zu existieren oder sehr labil zu sein.

<sup>4</sup> Siehe MOISSAN-ZETTEL, *Das Fluor*, S. 124, Berlin 1900.

<sup>5</sup> Se und Te fallen wieder aus der Reihe, vielleicht ebenfalls wegen eintretender Kationenbildung.

Auch insofern gibt sich bei der chemischen Bindung der Einfluß polarer Kräfte zu erkennen, als die maximale Valenz eines Atoms mit der Elektroaffinität seines Verbindungsgenossen variiert.

So ist der Schwefel im Besitz von 6 positiven Valenzen, er betätigt sie alle aber nur gegenüber den stärkst negativen Atomen O und F in den Verbindungen  $\text{SO}_3$  und  $\text{SF}_6$ . Gegenüber schwächer negativen Elementen reicht aber die Affinität der letzten S-Valenzen nicht mehr aus und so sind die höchstwertigen bekannten Haloidverbindungen  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{S}_2\text{Br}_2$  während J so schwach negativ ist, daß es überhaupt keine Bindung mit S mehr erwirkt. Ganz dasselbe zeigt sich in den folgenden Reihen der höchsten Verbindungsstufen:  $\text{JF}_5$ ,  $\text{JCl}_3$ ,  $\text{JBr}$ ;  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoBr}_4$ ,  $\text{MoJ}(?)$ ;  $\text{WF}_6$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WBr}_5$ ,  $\text{WJ}_2$ . Die Maximalvalenz hängt, wie auch RUFF<sup>1</sup> dies kürzlich angesichts obiger Reihe der Schwefelhaloide auffiel, von dem Grade der polaren Verschiedenheit ab.

**Alle Elemente haben zwei Arten von Valenz.** Diese Regeln bestätigen sich nur in solchen Verbindungen, in denen die Elemente variabler Valenz die positive Rolle spielen. Dies wird verständlich durch die Beobachtung, daß dieselben Elemente bei variabler positiver Valenz eine unveränderliche negative Elektrovalenz besitzen; so sind als Anionen die Halogene unter allen Umständen einwertig, die Elemente der Sauerstoffgruppe zweiwertig, die der 5. Gruppe dreiwertig. Dies Verhalten ist völlig analog der ebenfalls konstanten positiven Elektrovalenz der ersten drei Gruppen, und man darf vielleicht als gemeinsamen Grund dafür annehmen, daß bei Vorhandensein nur weniger Valenzen, sei es positiver oder negativer Art, ihre Affinitäten so nahe gleich sind, daß keine stufenweise Absättigung erfolgt. Anzeichen solcher partiellen Absättigung sind allerdings vorhanden, z. B.  $\text{AlS}^2$  und  $\text{CaCl}$ ,  $\text{SrCl}$ .<sup>3</sup>

Das periodische System wäre hiernach in seinen beiden Hälften vollkommen symmetrisch, wenn in der linken Hälfte die Elemente eine über 4 regelmäÙig ansteigende und dann nach obigen Gesetzen variable negative Elektrovalenz besäÙen. Diese findet sich jedoch<sup>4</sup> nicht vor, eine variable negative Valenz ist bisher völlig unbekannt. Für diese scheinbare Asymmetrie des Elementensystems findet sich

<sup>1</sup> RUFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2446. [Heft 11].

<sup>2</sup> REGELSBERGER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4** (1898), 548.

<sup>3</sup> BORCHERS und STOCKEM, ebendas. **8** (1902), 758.

<sup>4</sup> AuÙer einer Andeutung beim Bor in der Existenz von Borwasserstoff und von Alkali- und Alkalierd-Boriden.

eine Erklärung in der Beobachtung, daß ausgehend von den äußersten Gruppen rechts resp. links die negative Elektroaffinität viel rapider abfällt als die positive, wie ein Vergleich von  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{S}^+$ ,  $\text{P}^+$  und  $\text{Na}^-$ ,  $\text{Mg}^-$ ,  $\text{Al}^-$  ohne weiteres deutlich macht. Offenbar wirkt also auf einem Atom die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer negativer Elektronen viel erheblicher schwächend auf die Haftintensität jedes einzelnen, als dies bei den positiven der Fall ist.

Alle diese Tatsachen lassen sich unter dem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammenfassen, daß die Affinität des negativen Elektrons zur Materie geringer ist, als die des positiven.

Eine Bestätigung dieses rein chemischen Resultates finden wir auf einem ganz heterogenen Gebiet, nämlich dem der Kathodenstrahlen. Hier stellen nämlich gemäß den physikalischen Messungen die Kathodenstrahlen eine Emission isolierter negativer Elektronen dar, deren scheinbare Masse etwa  $\frac{1}{2000}$  der des Wasserstoffatoms beträgt, während die Anodenstrahlen aus positiven Ionen, d. h. Verbindungen von positiven Elektronen mit Materie, zu bestehen scheinen,<sup>1</sup> ein unabhängiger Beweis für die größere Festigkeit der Bindung der positiven Elektronen an die Materie. Es erscheint daher die Hypothese erlaubt, für die ersten Gruppen des Elementensystems negative Elektrovalenz derart anzunehmen, daß das System in Bezug auf die Zahl der Valenzen symmetrisch wird. Die Asymmetrie würde dann lediglich darin beruhen, daß diese hypothetischen negativen Valenzen der ersten Gruppen sehr viel schwächer sind, als die positiven Valenzen der letzten Gruppen.

Wir können dann unsere Theorie der Elektrovalenzen so zusammenfassen: jedes Element besitzt sowohl eine positive wie eine negative Maximalvalenz, die sich stets zur Zahl 8 summieren, und zwar entspricht die erstere der Gruppennummer.

Ob ein Element seine positive oder negative Elektrovalenz betätigt, hängt von der polaren Natur seiner Verbindungsgenossen ab. Die Betätigung einer Valenzart scheint die der anderen sehr stark zu hindern, ohne sie jedoch, wie wir später sehen werden, ganz aufzuheben.

Wir wollen im folgenden diejenigen Valenzen jedes Elements, die an Zahl die geringeren ( $< 4$ ), deswegen stärkeren sind, als seine Normalvalenzen, die an Zahl größeren, schwächeren von ent-

<sup>1</sup> Vergl. z. B.: KAUFMANN, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1901), 978 und W. WIEN, ebendas. 8 (1902), 585.

gegengesetzter Polarität als seine Kontravalenzen bezeichnen. So besitzt Cl 1 negative Normalvalenz und 7 positive Kontravalenzen, und analog Ag 1 positive Normalvalenz und 7 (hypothetische) Kontravalenzen. Die Betätigung der maximalen Valenz ist nicht notwendig; je größer die Maximalvalenz ist, desto mehr Valenzstellen neigen dazu, latent zu werden, so daß namentlich die Kontravalenzen selten völlig abgesättigt sind. Ein wachsendes Atomgewicht erleichtert ihre Betätigung. Die negative Elektroaffinität ist entsprechend den Eigenschaften des negativen Elektrons erheblich schwächer als die positive, was wiederum für die Kontravalenzen besonders zur Geltung kommt.

Danach ergibt sich folgende Verteilung der Valenzen im periodischen System:

	Gruppe:						
	1	2	3	4	5	6	7
Normalvalenzen	+1	+2	+3		-3	-2	-1
Kontravalenzen	(-7)	(-6)	(-5)	±4	+5	+6	+7

**Kriterien für die polare Funktion eines Elements in Verbindungen.** Mit welcher seiner beiden Elektrovalenzarten und mit wie vielen ein Element sich betätigt, hängt von dem Polaritätsunterschied und von der Elektroaffinität seines Verbindungsgenossen ab.

Für die Entscheidung über den polaren Charakter eines Elements in einer gegebenen Verbindung haben wir nunmehr eine ganze Reihe von Kriterien: 1. die Ionenbildung, 2. die Hydrolyse, 3. seine Stellung im periodischen System gegenüber dem Verbindungsgenossen, 4. die Formel der Verbindung, falls die Maximalzahl der Valenzen der Komponenten ins Spiel treten. Es ist vielleicht nützlich, dies an einem besonderen Fall zu erörtern, wofür wir den Phosphorstickstoff<sup>1</sup> wählen wollen: Kriterium 1 versagt hier, da der unlösliche Phosphorstickstoff noch in keinem Lösungsmittel auf seine etwaige Elektrolytnatur untersucht werden konnte. Kriterium 2 ergibt bereits eine Entscheidung, denn nach dem Befund der Entdecker wirkt Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Ammoniak, P zeigt sich also durch die OH-Bindung als der positive, N durch die H-Bindung als der negative Bestandteil. Kriterium 3 spricht im gleichen Sinne, denn beide Elemente gehören derselben Gruppe des Systems an und in einer solchen steigt die positive Elektroaffinität mit dem

<sup>1</sup> STOCK und HOFFMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 314.

Atomgewicht, somit ist P positiver als N. Kriterium 4 endlich zeigt, daß P, der in der Verbindung  $P_3N_5$  sich mit 5 Valenzen betätigt, nicht der negative Bestandteil sein kann, da nach dem oben gegebenen Schema die 5. Gruppe nur 3 negative Valenzen besitzt.

Kriterium 3 gibt übrigens zu der Bemerkung Anlaß, daß Verbindungen zwischen zwei Elementen derselben Gruppe nur dann ausgesprochene Polarität ergeben können, wenn die Abstufung der Elektroaffinitäten erheblich ist. Dies ist aber zwischen den Anfangsgliedern stets der Fall, wie ja in allen homologen Reihen die ersten Glieder die größten Unterschiede zeigen; daher kennen wir<sup>1</sup> wohl definierte Verbindungen von Al mit B oder Si mit C, die wir als Aluminiumborid und Siliciumkarbid<sup>2</sup> (Carborundum) aufzufassen haben, nicht aber Verbindungen der höheren Gruppenglieder untereinander.

**Konstitution der Elementarmolekeln.** Wenn wir nun versuchen wollen, alle Affinitätsäußerungen der Atome auf diese beiden Elektrovalenzen zurückzuführen,<sup>3</sup> so sind wir genötigt, auch die Elementarmolekeln als durch die Affinitäten solcher Elektrovalenzen zusammengehalten zu betrachten, und demnach den einzelnen Atomen entgegengesetzt polaren Charakter (Kontravalenzen) zuzuschreiben, wie dies auch von VAN'T HOFF<sup>4</sup> schon gelegentlich angenommen worden ist, und neuerdings durch die elektrolytischen Studien von WALDEN<sup>5</sup> so gut wie sicher gestellt wurde.

Hierdurch wird einmal erklärlich, daß die Halogenmolekeln im Gegensatz zu  $O_3$ ,  $S_8$ ,  $P_4$ ,  $As_4$ ,  $Sb_4$  nur zweiatomig sind; denn das negative der Atome besitzt nur die Normalvalenz 1, und die hohe Kontravalenz des positiven Atoms widerstrebt einer weitgehenden Absättigung. Kompliziertere Elementarmolekeln finden sich besonders in den mittleren Gruppen, wo beide Valenzarten an Zahl größer sind und sich an Stärke nähern: so sind wohl die vielfachen Allotropieen, wie bei S, Se, Te, Si, P, C etc. etc., ein Anzeichen von wechselndem und kompliziertem Aufbau der Molekeln, das sich auch in der gegenseitigen Verkettungsfähigkeit namentlich der C-Atome in den organischen Verbindungen und in der direkten Oxydierbar-

<sup>1</sup> STOCK und HOFFMANN, l. c.

<sup>2</sup> Es wird nach MÜHLHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* 5 (1894) durch KOH unter Silikatbildung zersetzt, also ist gemäß Kriterium 2 Si positiver Bestandteil.

<sup>3</sup> Siehe auch CLAUDIUS, *Mechan. Wärmethorie* 1867, II, S. 244. 245.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 16 (1895), 441.

<sup>5</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 385. 463.



keit der festen Kohle zu so komplizierten Stoffen wie der  $C_{11}$ -enthaltenden Graphitsäure wiederfindet.<sup>1</sup> Auch die Abnahme solcher Kompliziertheit bei den Gliedern dieser Gruppen mit höherem Atomgewicht, wie Bi, erklärt sich durch die Abnahme der negativen Elektroaffinität. Auf der anderen Seite ist zu erwarten, daß die Neigung der Atome zur Molekelbildung in den Elementen der ersten Gruppen sehr gering ist, da nach obigem die Fähigkeit, die negative Kontravalenz zu betätigen, ihnen so gut wie völlig abgeht, so daß die negative Komponente der Tendenz zur Molekelbildung fehlt. Dies bestätigt sich an der bekannten Tatsache, daß die meisten Metallmolekeln einatomig sind. Diejenigen positiven Elemente jedoch, bei denen auch negative Valenz auftritt, zeigen auch das Auftreten polyatomer Molekeln; dafür haben wir oben (S. 340) im Wasserstoff ein Beispiel kennen gelernt.

**Gibt es unpolare Affinität?** Es bleibt nun aber noch zu erörtern, ob der Zusammenhalt der Elementarmolekeln nicht doch durch eine sogen. Atomaffinität, d. h. eine Kraft nicht polarer Natur bedingt ist, und wir wollen deshalb die Abstufungen einer solchen Kraft im Zusammenhang mit dem periodischen System untersuchen.

In der Halogengruppe ist danach eine deutliche Abnahme der Atomaffinität mit steigendem Atomgewicht zu konstatieren, denn wie VICTOR MEYER gezeigt hat, dissoziiert bei hohen Temperaturen die Molekel  $J_2$  vollständig,  $Br_2$  teilweise,  $Cl_2$  eben merklich, so daß für  $F_2$  eine Dissoziation kaum anzunehmen ist.<sup>2</sup> Bei der Sauerstoff- und Stickstoffgruppe könnte man bezüglich der Reihenfolge ihrer Atomaffinitäten zu einem entgegengesetzten Schluß gelangen angesichts der Tatsache, daß beim Sauerstoff die höchste bekannte Molekel  $O_3$ , beim Schwefel wahrscheinlich  $S_8$ , bei Stickstoff und Phosphor ebenso  $N_2$  resp.  $P_4$  ist, doch läßt sich hieraus für die Festigkeit gleicher niederer Valenzstufen nichts aussagen, und wir sehen hierin nur wieder das leichtere Auftreten höherer Valenzstufen (s. S. 337) bei schwereren Atomen.

Wichtig ist jedoch für diesen Zweck die Feststellung, daß auch die höheren Valenzen, soweit sie sich betätigen, demselben Gesetz

<sup>1</sup> Was VAN'T HOFF (Ansichten üb. organ. Chemie, 1. Tl., S. 23, VIEWEG, Braunschweig 1881) als Argument dafür anführt.

<sup>2</sup> Nach MOISSAN scheint allerdings eine geringe Dissoziation (4 %) zu bestehen. Vergl. MOISSAN, Das Fluor, S. 91 und BRAUNER, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 710. (Anm. bei d. Korr.) In einer soeben erscheinenden Neubestimmung MOISSANS (Compt. rend. 138, 728) wird die Gasdichte jedoch in Bestätigung unserer Annahme genau entsprechend  $F_2$  gefunden!

folgen; denn die Dampfdichten von Phosphor, Arsen und Antimon zeigen, daß die Dissoziation der 4-fachen Atome mit steigendem Atomgewicht zunimmt.

Dieselbe Reihenfolge der Bindungsfestigkeit, wie bei den Atomen untereinander, finden wir bei ihren Verbindungen mit Wasserstoff und anderen positiven Elementen wieder.

Der Fluorwasserstoff besteht in Gasform und selbst in einem so stark dissoziierenden Medium wie Wasser<sup>1</sup> in Gestalt von  $\text{H}_2\text{F}_2$ ; auch andere Merkmale, die von ABEGG und BODLÄNDER<sup>2</sup> hervorgehoben sind, sprechen für eine abnorm hohe Affinität des Fluors anderen Elementaratomen gegenüber, die sämtlich positiver sind als F. Dieselbe Reihenfolge der Affinitäten finden wir bekanntlich in den Wasserstoffverbindungen der Halogene wieder, und ebenso in wohl allen Haloidsalzen, in denen stets die höheren Halogene durch die niederen verdrängt werden können; besonders auffällig ist die verschiedene Festigkeit des Zusammenhaltes bei den Kuprihaloiden. Auch in den entsprechenden Wasserstoffverbindungen der 6., 5. und 4. Gruppe zeigt sich ebenso wie bei der 7. Gruppe eine deutliche Abnahme der Affinität zu H in der Reihe  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ , ebenso für  $\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_3\text{P}$ ,  $\text{H}_3\text{As}$ ,  $\text{H}_3\text{Sb}$  und  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ .

In allen diesen (im wesentlichen Wasserstoff-) Verbindungen sind die verglichenen Elemente die negativen Bestandteile, so daß wir die Atomaffinität der negativen Elektroaffinität parallel gehend finden.

Wollen wir demnach, wie oben geschehen, die Atomaffinität als polarer Natur auffassen, so bleibt zu begründen, weshalb in den betrachteten Gruppen diese Affinität gerade mit der negativen und nicht mit der positiven Elektroaffinität gleichläuft.

**Unterschiede der beiden Valenzarten.** Dieser Grund läßt sich darin finden, daß in den höheren Gruppen die negative Normalvalenz ihrer kleineren Zahl wegen, die positive Kontravalenz an Stärke übertrifft, also für den Zusammenhalt die maßgebendere ist. Wir sollten deshalb erwarten, daß in den ersten Gruppen die Atomaffinität der positiven Elektroaffinität folgt, doch läßt sich dies wegen des oben begründeten Fehlens der negativen Kontravalenz, und deshalb von Verbindungen positiver Elemente untereinander, vorläufig nicht konstatieren, wenn nicht die Amalgame als solche Verbindungen

<sup>1</sup> JAEGER, *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 28.

<sup>2</sup> l. c. S. 469. 470.

aufzufassen sind. Deren Formeln lassen aber keine analogen Regelmäßigkeiten erkennen.<sup>1</sup>

Dasselbe Vorwiegen der Normalvalenz über die Kontravalenz zeigt sich in dem gesamten Verhalten der Elemente, nämlich in ihrer Neigung, die dementsprechende polare Natur zu betätigen oder aus anderen Verbindungen in diese überzugehen; als ein Beispiel für viele diene die stark oxydierende Wirkung der Halogensauerstoffverbindungen, die die Bildung einwertiger negativer Halogenionen zum Ziel hat, während die höheren Halogene dem Sauerstoff gegenüber (s. S. 340) positiv fungieren.

Umgekehrt verschwindet die Vorliebe für eine bestimmte Polarität, je mehr sich die Zahlen der Normal- und Kontravalenzen einander nähern; daher stammt die nach der Mitte des Systems zunehmende amphotere Natur der Elemente, die in der bekannten Indifferenz des Kohlenstoffs ihren deutlichsten Ausdruck findet.

## 2. Die Molekularverbindungen.

Die hier entwickelten Anschauungen über die Valenz ergeben besonders für die höheren Gruppen des periodischen Systems die Möglichkeit, mit Hilfe ihrer gesetzmässigen Variabilität, das Zustandekommen von Molekularverbindungen zu erklären und damit die schon so lange als unnatürlich empfundene Grenze zwischen Atom- und Molekular-Affinitäten zu beseitigen. Wir wollen nur darauf hinweisen, daß schon im Jahre 1869 JÖRGENSEN bei seinen Studien über die „Overjodider af Alkaloiderne“ (S. 92 ff.) in sehr konsequenter Gedankenführung gegen diese künstliche Trennung der chemischen Verbindungen aufgetreten ist. Nicht minder entschieden äussert sich in diesem Sinne MENDELEJEFF<sup>2</sup> 1871, indem er die Einteilung der Verbindungen in atomistische und molekulare als „jeglicher Festigkeit ermangelnd, künstlich und willkürlich“ bezeichnet, und VAN'T HOFF<sup>3</sup> erklärt eine große Zahl von Molekularverbindungen als das Produkt richtiger Valenzen.<sup>4</sup>

Für eine einheitliche Auffassung ist es vorläufig gleichgültig,

---

<sup>1</sup> KERF und BÖTTGER, *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 284; 25 (1900), 1; s. a. TAMMANN, ebendas. 37 (1903), 313.

<sup>2</sup> OSTWALDS Klassiker 68, 105 ff.

<sup>3</sup> Ansichten üb. org. Chem. 1, z. B. S. 39. 60. 62. 63. 72.

<sup>4</sup> Vergl. auch OSTWALD, *Lehrb. d. allg. Chem.* (2. Aufl.) I, (1891), S. 1142 und HORSTMANN in Graham-Otto, (Aufg. 1885), Theoret. Teil, S. 78.

ob wir alle Affinitäten als polarer Natur ansehen wollen, oder auch die Existenz unpolarer Kräfte zulassen.

**Einteilung.** Um irgend eine äußerliche Einteilung der sogen. Molekularverbindungen<sup>1</sup> einzuführen, wollen wir sie trennen in solche, deren Bestandteile gleiche Molekeln sind, (d. h. Assoziationen, Polymerisationen oder dergleichen Synonyma) und andere, die aus ungleichen Molekeln bestehen (Komplexsalze, Hydrate, Ammoniakate, etc. sowie Lösungen).

**Verbindungen gleicher Molekeln. Assoziation.** Die erste Gruppe erfordert zu ihrer Erkennung die Feststellung der Molekulargröße, also können wir die Gase, nach ihrer Dichte, die gelösten Stoffe, nach den osmotischen Methoden, und die reinen Flüssigkeiten, nach der Methode von EÖTVÖS-RAMSAY-SHIELDS in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen, während die festen Stoffe vorläufig fast unzugänglich sind.

Die Berechtigung, solche assoziierten Molekeln als durch Affinitätskräfte zusammengehalten aufzufassen, leuchtet ohne weiteres nach den früheren Ausführungen ein; auch zeigt das Beispiel der zu Cyanursäure assoziierten Cyansäure das in diesem Falle erfolgreiche Bedürfnis der älteren Chemie, solche Assoziationen als das Resultat von Affinitäten zu deuten. Der Zerfall der polymeren Verbindung bei hohen Temperaturen zeigt jedoch, daß die üblichen Charakteristika einer Molekularverbindung auch hier zutreffen. Mit demselben Rechte können wir nun weiter alle assoziierten Molekeln als durch chemische zwischen Atomen wirkende Kräfte verbunden erklären, sofern es gelingt nachzuweisen, daß in ihren Komponenten Elemente vorhanden sind, deren Maximalvalenz in nichtassoziierter Form noch nicht ausgenutzt ist.

Demzufolge müssen alle Assoziationen, ebenso wie alle übrigen Molekularverbindungen, mindestens ein Element enthalten, das den höherwertigen Gruppen des periodischen Systems angehört. Je weiter ein solches Element im periodischen System nach rechts steht,

---

<sup>1</sup> Wenn wir im Folgenden von Molekularverbindungen sprechen, so sind damit zunächst alle die bisher darunter verstandenen Verbindungen gemeint, dann aber alle solche, auf die deren Charakteristikum, der leichte Zerfall in scheinbar gesättigte Molekeln, paßt. Wir werden sehen, daß dadurch auch solche Verbindungen in diese Gruppe gezwungen werden, die niemandem als Molekularverbindungen zu bezeichnen einfällt (s. S. 352). Grund genug, diese Verbindungsgruppe nicht durch eine unnatürliche Grenze von den übrigen Verbindungen zu sondern.

um so größer wird seine Fähigkeit, sich mit sich selbst oder anderen Atomen vermöge der hohen Zahl seiner disponiblen Valenzen zusammenzulagern, da die Affinitäten der Kontravalenzen nur auf der rechten Seite des periodischen Systems merkliche Größe erreichen.

Die bekanntesten anorganischen Verbindungen, deren Assoziation teils in Gasform, teils in Lösung festgestellt ist, sind  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  und viele andere Haloide; von den organischen assoziieren sich alle Karbonsäuren und Alkohole in Gasform (soweit untersucht) als reine Flüssigkeiten, und gelöst in schwach dissoziierenden Lösungsmitteln (bei höheren Konzentrationen teilweise sogar in Wasser), ferner Oxime und Aldehyde.

Der Sauerstoff besitzt nach unserer Annahme als Angehöriger der 6. Gruppe die Kontravalenz 6, in den obigen Formeln ist er jedoch nur mit 2 Normalvalenzen engagiert, so daß sämtliche Kontravalenzen zur Erklärung der Assoziation der Sauerstoffverbindungen zur Verfügung stehen, indem sie an die polar entgegengesetzten ungesättigten des anderen Atoms einer zweiten Molekel angreifen: so sind im  $\text{NO}_2$  nur 3 der 4 Normalvalenzen von  $\text{O}_2$  durch den positiv 3-wertigen N gesättigt, und so könnte die vierte — Normalvalenz mittels der verfügbaren + Kontravalenzen des Sauerstoffs in einer anderen  $\text{NO}_2$ -Molekel diese binden; oder im  $\text{H}_2\text{O}$  wirken die O-Kontravalenzen einer Molekel zusammen mit den hierbei zum Vorschein kommenden Kontravalenzen des Wasserstoffs einer oder mehrerer anderer, um eine Assoziation zu erzeugen.

Die Halogene (außer Fluor) betätigen sich lediglich in den Peroxysäuren mit ihrer maximalen Kontravalenz 7, während sie aus früher erwähnten Gründen meist nur mit ihrer einen Normalvalenz wirken; das Vorhandensein der Kontravalenz genügt also auch hier zur Erklärung des Zusammenhalts der assoziierten Haloide. So wäre die Assoziation von  $\text{FeCl}_3$  als eine Wirkung der + Kontravalenzen des Cl eines  $\text{FeCl}_3$  mit den — Kontravalenzen des Fe im anderen  $\text{FeCl}_3$  aufzufassen. Die gleiche Erklärung darf man für  $\text{HF}$  in Anwendung bringen, trotzdem höhere Verbindungsstufen des F, wie oben begründet, nicht bekannt sind.

Die assoziierenden organischen Stoffe enthalten meistens mehrfach gebundenen Sauerstoff oder Stickstoff, in Gestalt von Karbonyl-, oder Nitril-Gruppen. Ihre Assoziationsfähigkeit kann also sowohl auf Inanspruchnahme noch unbeschäftigter Valenzen wie auf Lösung

mehrfacher Bindungen zurückgeführt werden; für die Alkohole und Phenole dagegen kommt nur die erstere Möglichkeit in Betracht.

Dabei macht sich zwischen den Säuren und Alkoholen ein charakteristischer Unterschied bemerkbar; die ersteren treten, selbst in den der Assoziation günstigsten Lösungsmitteln, wie Benzol, höchstens zu doppelten Molekeln zusammen, die Alkohole dagegen erreichen Assoziationsgrade, die einer Durchschnittsmolekulargröße vom 7-fachen der normalen entsprechen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Lösungsmittel:	Benzoessäure M. G. 122	Salizylsäure M. G. 138	Essigsäure M. G. 60	Äthylalkohol M. G. 46
Wasser . . . . .	122	138	60	46
Essigsäure . . . . .				47—58
Chloroform . . . . .	199—226	211—254		
Schwefelkohlenstoff .	231—273			
Benzol . . . . .	210—250	165—234	110—153	46—318

Diese Tatsache im Verein mit später (S. 361) zu besprechenden legt die Annahme nahe, daß die Aktion der Kontravalenzen eine viel mannichfaltigere Konstitution der assoziierten Molekeln ergibt, als die an Zahl geringeren Normalvalenzen.

Die Kohlenwasserstoffe zeigen anscheinend nur dann Assoziationsfähigkeit, wenn sie ungesättigt sind, d. h. nach der üblichen Anschauung mehrfache Bindungen enthalten. Ein Beispiel hierfür ist die Assoziation von Styrol in Metastyrol,<sup>1</sup> wobei trotz des Inkrafttretens „normaler“ Affinitäten ein bewegliches Gleichgewicht wie bei den typischen Molekularverbindungen besteht.

**Verbindungen verschiedener Molekeln.** „Molekularverbindungen.“ Viel größer ist die Zahl der Molekularverbindungen aus verschiedenen Komponenten. Hier reiht sich als Erkennungsmerkmal denen der vorigen Klasse, den Molekulargewichtsbestimmungen, noch die stöchiometrische Zusammensetzung für die festen Stoffe an.

Im gasförmigen Zustande können nur wenige solcher Verbindungen bekannt sein; denn die Vergasbarkeit ist erfahrungsgemäß selten bei hohem Molekulargewicht; dagegen werden nach unserer Theorie Molekularverbindungen häufig Atome von hohem Gewicht enthalten, denn solche sind vorzugsweise zur Entfaltung ihrer Kontravalenzen befähigt.

<sup>1</sup> LEMOINE, *Compt. rend.* 125 (1897), 530.

Zu den gasförmigen Molekularverbindungen<sup>1</sup> können gerechnet werden: die FRIEDELSCHE Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ ,  $\text{JCl} \cdot \text{Cl}_2$ , ferner (dissoziiert nach CAHOUS)  $\text{POCl}_3$ , die  $\text{PH}_4$ - und  $\text{NH}_4$ -Salze und  $\text{CaCO}_3$ , insofern man nach dem NERNSTSCHEM Verteilungssatz annehmen muß, daß auch ihre unzerfallenen Molekeln in der Gasphase vertreten sind. Schliesslich sind auch die umkehrbaren Dissoziationen, wie von  $\text{CO}_2$  und von  $\text{H}_2\text{O}$  bei hohen Temperaturen, hierher zu rechnen, deren letzteres nach BUNSEN bei  $2800^\circ$  einem Dissoziationsgrad von  $\frac{2}{3}$  entspricht.

Auch hier reichen die Kontravalenzen aus, um den Zusammenhalt der Verbindungen zu erklären, da überall Elemente der höheren Gruppen vorkommen. Bei den Dissoziationen sehen wir sogar die Normalvalenzen so schwach werden, daß die durch sie herbeigeführte Bindung alle Kennzeichen besitzt, die man früher für ein Charakteristikum der Molekularverbindungen hielt. (Vergl. Anm. S. 349.)

Ehe wir zur Behandlung der Lösungen übergehen, wollen wir zunächst die festen Molekularverbindungen betrachten.

Hierher gehört die große Zahl der Kristallhydrate, Ammoniakate, Benzolate, Alkoholate, Hydroperoxydverbindungen<sup>2</sup> etc., ferner Verbindungen, wie  $\text{POCl}_3 \cdot \text{BCl}_3$ , die vielen Doppelverbindungen schwachmetallischer Haloide wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{TlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  mit Metalloidalen wie  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{CNCl}$  etc. Auch hier können wir uns mit dem Hinweis begnügen, daß in jeder der Komponenten Elemente mit noch verfügbaren Valenzen vorhanden sind. Wir brauchen also nicht die nur ad hoc gemachte Annahme, daß der Zusammenhalt in solchen Fällen durch „kristallographische Kräfte“ bedingt wird. Die Annahme ist schon deshalb unzulänglich, weil viele dieser Stoffe im Gleichgewicht mit Lösungen ihrer Komponenten beständig sind, und deshalb naturgemäß auch in endlicher Menge in der Lösung als Doppelverbindung existieren müssen.

Eine sehr große Zahl von kristallisierten Komplexsalzen, deren Existenz auch in Lösung nachgewiesen ist, werden weiter unten noch zu besprechen sein.

Weiter wollen wir die Molekularverbindungen betrachten, die in Lösungen bekannt sind, und zwar zuerst die nichtionisierten.

<sup>1</sup> Siehe Anm. S. 349.

<sup>2</sup> TANATAR, *Z. anorg. Chem.* 28, 255; JONES u. CARROL, *Am. Chem. Journ.* 28 (1902), 284. — WILLSTÄTTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 1828.

Als Repräsentanten dieser Gruppe seien angeführt: Chloralhydrat, in Essigsäure gelöst, und Anthracenpikrat in Alkohol; beide sind nach den Untersuchungen von BECKMANN<sup>1</sup> und von BEHREND<sup>2</sup> zum Teil in ihre Komponenten gespalten. Der Zusammenhalt von Chloral und Wasser wird allgemein durch die gewöhnlichen Valenzen erklärt, für die Bindung von Anthracen und Trinitrophenol muß man die Lösung von doppelten Bindungen annehmen; dafür spricht, daß analoge Verbindungen des letzteren nur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, die Doppelbindungen enthalten, bekannt sind. Konzentrierte Schwefelsäure ist zu merklichen Betrage in  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerfallen.<sup>3</sup>

**Lösungen als Molekularverbindungen. Dissoziierende Kraft.** Ferner gehört in diese Gruppe das große Gebiet der Lösungen, die nach unseren Ausführungen (S. 332) zum großen Teil ebenfalls als lose Verbindungen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel aufzufassen sind.<sup>4</sup> Hier muß jedoch einschränkend bemerkt werden, das nicht jede, zwei unabhängige Bestandteile enthaltende, Flüssigkeit als Lösung in diesem chemischen Sinne betrachtet werden darf, ebensowenig wie ein homogenes Gasgemisch auf eine Wechselwirkung seiner Komponenten schließen läßt.

Eine chemische Lösung in unserem Sinne liegt in allen Fällen vor, wo beim Vermischen der Komponenten Wärmetönungen<sup>5</sup>, Volumänderungen, optische Änderungen eintreten, kurz wo die Mischung nicht absolut additiv die Eigenschaften ihrer Bestandteile repräsentiert. Eine große Reihe derartiger Flüssigkeitsgemische ist von ZAWIDZKI<sup>6</sup> studiert worden und hat das allgemeine Resultat gegeben, daß Abweichungen vom additiven Verhalten mit Wärmetönungen beim Mischen und anderen Zeichen chemischer Wechselwirkung Hand in Hand gehen, und wir können hinzufügen, daß in diesen Fällen durchweg Elemente mit hoher aber nicht ausgenutzter Maximalvalenz vorkommen. Ähnliche Schlüsse hat eine Untersuchung von RUDORF<sup>7</sup> über innere Reibung ergeben.

Als rein physikalische Mischungen können dagegen betrachtet

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 724.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 15 (1894), 183.

<sup>3</sup> Vergl. SACKUR, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 81.

<sup>4</sup> Vergl. z. B. auch SETSCHENOW, *Zeitschr. phys. Chem.* 4 (1889), 117.

<sup>5</sup> Vergl. z. B. VAN'T HOFF, *Ansichten* 1, 34.

<sup>6</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 129.

<sup>7</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 275.



werden: Flüssigkeitsmischungen, die sich ohne die obigen Kriterien herstellen lassen; ob solche existieren, ist noch nicht untersucht, und man kann vorhersehen, daß dies z. B. bei den Mischungen von Paraffinen ihres gesättigten Charakters wegen der Fall ist. In solchen Fällen ist auch unbegrenzte gegenseitige Mischbarkeit zu erwarten. Als physikalische Mischungen ohne chemische Bindung sind auch die idealen verdünnten Lösungen aufzufassen, die ja durch das Fehlen der obigen Erscheinungen definiert sind. Bei ihnen ist die chemische Kraft zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff, die ja das Produkt der spezifischen stofflichen Affinitäten und der Konzentrationen der reagierenden Komponenten darstellt, wegen der Kleinheit des letzteren Faktors so gering geworden, daß der Zerfall der bei höheren Konzentrationen vorhandenen Lösungsverbindungen praktisch vollkommen ist. Einen guten Prüfungsmaßstab für unsere Betrachtungen bieten die spezifischen Eigenschaften der Lösungsmittel, die man als ihre assoziierende und dissoziierende Kraft bezeichnet.

Von einer spezifisch assoziierenden Kraft oder „Anomalisierungsvermögen“<sup>1</sup> zu sprechen, erscheint inkorrekt, da ja in den Fällen von Assoziation gelöster Stoffe das Lösungsmittel nicht mitwirkt, sondern lediglich die entsprechende Tendenz der gelösten Stoffe zur Geltung kommen läßt, die sich in deren reinem Zustande bereits zeigt. Belege dafür bieten die Alkohole und Karbonsäuren.

Die dissoziierende Kraft der Lösungsmittel, die schon von CIAMICIAN<sup>2</sup> und OSTWALD<sup>2</sup> als chemischer Natur angesprochen wurde, folgt zwei parallellaufenden Einflüssen; nach DUTOIT<sup>3</sup> ist sie an ihre Fähigkeit geknüpft, sich selbst zu assoziieren, und BRÜHL<sup>4</sup> nimmt das Vorhandensein ungesättigter Bindungen als wesentlich an. Beide Eigenschaften sind notwendig aneinander gebunden, wie wir oben (S. 349) bei der Betrachtung der Assoziation gleicher Molekeln gesehen haben.

Kommt nun sowohl den gelösten Molekeln, wie denen des Lösungsmittels die Fähigkeit zu, latente Valenzen zu entwickeln, so wird infolge der Massenwirkung die chemische Anziehung zwischen den gelösten Molekeln unter sich beeinträchtigt werden durch die des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff, oder mit anderen Worten, ein solches Lösungsmittel wirkt der Assoziation entgegen.

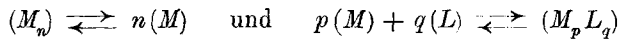
<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1903), 541.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 403.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* **125**, 240; *Bull. soc. chim.* [3] **19** (1898), 321.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 1.

Einen fast zwingenden Beweis für diese Auffassung der Lösungen erbringen die jüngst erschienenen Untersuchungen von AUWERS und seinen Schülern<sup>1</sup>. Aus ihnen geht hervor, daß Substitution von Radikalen, die nach unserer Anschauung noch disponible Valenzen besitzen, in gelösten Stoffen Assoziation bewirkt, in Lösungsmitteln dagegen die Fähigkeit hervorruft, zu dissoziieren resp. Assoziation von Gelöstem zu verhindern, indem die Valenzen des Lösungsmittels gelöste Molekeln aus gegenseitiger Bindung (Assoziation) frei machen und an sich fesseln. Es besteht also offenbar in allen Lösungen ein gekoppeltes Gleichgewicht zwischen assoziierten Molekeln ( $M_n$ ), einfachen Molekeln ( $M$ ) und ihrer Verbindung ( $ML$ ) mit Lösungsmittel ( $L$ ), gemäß den Gleichungen



woraus nach dem Massenwirkungsgesetz folgt ( $L = \text{konst}$ )

$$(1) \quad \frac{(M_n)}{(M)^n} = K_1$$

$$(2) \quad \frac{(M_p L_q)}{(M)^p} = K_2;$$

$K_1$  ist groß bei starker Affinität der gelösten Molekeln zueinander,  $K_2$  ist groß bei starker Affinität von Gelöstem zu Lösungsmittel. Durch Kombination ergibt sich die Beziehung

$$(3) \quad \frac{(M_n)^p}{(M_p L_q)^n} = \frac{K_1^p}{K_2^n}$$

Während für ein und denselben Stoff  $K_1$  auch bei Wechsel des Lösungsmittel gleich bleibt, variiert in dem Falle  $K_2$  so, daß es für bindungslustige Lösungsmittel groß wird und damit das Verhältnis der assoziierten Molekeln zu den an Lösungsmittel gebundenen in leicht ersichtlichen Maße verkleinert. Als einen Gleichgewichtszustand gemäß (2) hat man zweifellos auch die Salzlösungen aufzufassen, bei denen  $K_2$  offenbar oft so groß ist, daß die zustandekommende Konzentration der Lösungsmittelverbindung (Hydrat, Alkoholat, etc.) ihre Sättigungsgrenze überschreitet, und dann das feste Hydrat etc. auftritt.

So ist dann die anscheinend abnorme Löslichkeitskurve des

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 42 (1903), 541.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu erklären: die Konstante  $K_2$  der Hydratation nimmt jedenfalls mit steigender Temperatur ab, da die Hydratation exotherm ist, folglich ist bei höheren Temperaturen ein kleinerer Bruchteil des gesamten in der Lösung befindlichen Salzes hydratisch, ein größerer anhydrisch und beim Erwärmen fällt anhydrisches Salz aus ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), wenn durch die Anhydrisierung in der Lösung mehr Anhydrid entsteht, als (trotz event. zunehmender Anhydridlöslichkeit) gelöst gehalten werden kann. Die Löslichkeit des hydratischen Salzes nimmt aber mit steigender Temperatur rapide zu, weil in der Lösung Anhydrid auf Kosten des Hydrats entsteht und so das Verteilungsgleichgewicht des letzteren gestört wird. Da die Hydratation der Salze wohl stets exotherm ist, so wird auch allgemein die kältere Lösung mehr Hydrat enthalten, als eine wärmere von gleichem Gesamtgehalt, und die Chancen dafür, daß bei einer gewissen Konzentration die Sättigung an einem wasserreichen Hydrat erreicht wird, sind desto größer, je niedriger die Temperatur ist, während das Anhydrid bei höheren Temperaturen eher gesättigt sein kann. Dem entspricht die Erfahrung, indem viele Salze bei höheren Temperaturen anhydrisch auskristallisieren, bei tieferen stufenweise wasserreichere Hydrate bilden ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , etc.)<sup>1</sup>

Die Existenz eines richtigen chemischen Gleichgewichts zwischen den Valenzen der Komponenten einer Lösung ist neuerdings auch noch weiter durch eine Untersuchung von JONES und MURRAY<sup>2</sup> erwiesen worden, worin sie finden, daß die Assoziation einer Flüssigkeit durch die Beimengung einer anderen assoziationsfähigen, d. h. mit freien Valenzen ausgestatteten Flüssigkeit, verringert wird. Offenbar werden die vorher unter sich gebundenen Molekeln der einen Flüssigkeit mit ihren Valenzen teilweise zur Bindung von Molekeln der zweiten Flüssigkeit veranlaßt, wenn diese zweite auch freie Valenzen besitzt. Aus der Reihe von Erfahrungen, von denen alle für (keine gegen) unsere Auffassung sprechen, seien hier noch die neueren von BOGDAN<sup>3</sup> sowie DUNSTAN und JEMMET<sup>4</sup> zitiert, die sich auf die Dampftension und die Viskosität von Flüssigkeitsgemischen gründen; ferner die Untersuchung von LACHMAN<sup>5</sup> über die Farbe

---

<sup>1</sup> Vergl. auch die während des Drucks dieser Arbeit erschienene Studie von JONES und GETMAN, *Am. Chem. Journ.* **31** (1904), 303—359.

<sup>2</sup> *Am. Chem. Journ.* **30** (1903), 193.

<sup>3</sup> *Chem. Centrbl.* **1904** I, 71.

<sup>4</sup> *Ebendas.* 72.

<sup>5</sup> *Journ. Am. Chem. Soc.* **25** (1903), 50.

des Jods in Lösungen, wonach die Lösungsmittel mit freien Valenzen braune (einer Jod-Lösungsmittelverbindung entsprechende) Farbe, die bindungsunfähigen gesättigten Lösungsmittel violette Farbe ergeben; die von STRÖMHOLM<sup>1</sup>, der mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes Verbindungen von Jod mit seinen Lösungsmitteln Wasser, Alkohol und Äther nachwies, sowie zeigte, daß  $\text{HgCl}_2$  mit Wasser sich verbindet; MC INTOSH<sup>2</sup> stellte Verbindungen von  $\text{HgCl}_2$  mit Methylalkohol fest und machte solche mit den höheren Alkoholen wahrscheinlich.

Die Erforschung dieser Verbindungen ist im allgemeinen dadurch erschwert, daß sie meist nicht isolierbar sind, da sie zu stark dissoziieren, oder daß ihre Feststellung mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die schwer zu beschaffende Kenntnis der einzelnen am Dissoziationsgleichgewicht beteiligten Konzentrationen der Lösungsmittelverbindung, des freien Lösungsmittels und des freien gelösten Stoffes verlangt.

Auch die elektrolytische Dissoziation wird, wie unten (S. 359) näher darzulegen, durch die Assoziationsfähigkeit des Lösungsmittels bedingt. Die Ionendissoziation hängt aber auch nach THOMSON und NERNST von der Dielektrizitätskonstante ab, die mit den genannten Eigenschaften im allgemeinen parallel läuft. Welcher dieser Eigenschaften der wesentlichere Einfluß auf die dissozierende Kraft zukommt, läßt sich in solchen Fällen beurteilen, wo beide Eigenschaften abweichende Reihenfolge ergeben. Dies ist z. B. der Fall bei Benzonitril und Propionitril, von denen, wie RAMSAY und SHIELDS fanden, nur das letztere assoziiert ist, während ihre Dielektrizitätskonstanten 26 resp. 26.5 so gut wie gleich sind. SCHLUNDT<sup>3</sup> weist darauf hin, daß Silbernitrat in jenem erheblich schlechter leitet als in diesem. Ähnliches zeigt ein Vergleich der dielektrisch sich nahestehenden Stoffe Äthylalkohol und Aceton, derer ersterer gemäß seiner erheblich größeren Selbstassoziationsfähigkeit auch das viel bessere Dissoziationsmittel ist. Ein weiteres Beispiel gibt SCHLUNDT (l. c.) im Butyronitril und Pyridin.

Daß eine Affinitätsäußerung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel wirklich das primär maßgebende ist, können wir einer interessanten Beobachtung von COFFETTI<sup>4</sup> entnehmen:  $\text{LiCl}$  ist nämlich in Aldehyd stärker leitend, also auch wohl dissoziiert, als in dem polymeren

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 44 (1903), 721 und 63.

<sup>2</sup> *Journ. physic. Chemistry* 1 (1897), 268; *Chem. Centrbl.* 1897, I, 852.

<sup>3</sup> *Journ. physic. Chemistry* 5 (1901), 168.

<sup>4</sup> *Gazz. chim. ital.* 33, I, 53.

Paraldehyd, trotzdem Aldehyd nach RAMSAY und SHIELDS<sup>1</sup> keine Assoziation zeigt. Man sieht hier, dafs es nicht darauf ankommt, ob ein Lösungsmittel wirklich assoziiert ist, sondern dafs es die Valenzen dazu besitzt. Der Aldehyd hat zweifellos solche Valenzen, denn er kann sich ja zu Paraldehyd polymerisieren, und diese Valenzen kommen offenbar auch dem LiCl gegenüber in der dissoziierenden Wirkung zur Geltung, während sie den Aldehydmolekeln gegenüber erst katalytischer Nachhilfe bedürfen, um sich zu betätigen.<sup>2</sup> Der Paraldehyd, dessen Valenzen durch die Polymerisation bereits festgelegt sind, kann dementsprechend auch keine dissoziierende Wirkung ausüben. Das Spiel der Affinitäten ist also bei Aldehyd wie Paraldehyd durch irgend einen chemischen Widerstand gehemmt, so dass es nicht wie sonst zu einem beweglichen Gleichgewicht kommen kann.

Aus all diesem folgt weiter, wie auch BRÜHL betont, dafs das Dissoziationsvermögen eines Lösungsmittels, da es in einer chemischen Wechselwirkung mit dem gelösten Stoff besteht, nicht unabhängig von der Natur der gelösten Stoffe sein kann, und dies gibt auch eine Erklärung für die auffällige Erfahrung, dafs selbst starke Säuren, wie  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  und  $\text{HCl}$ ,<sup>3</sup> in vielen nichtwässerigen Lösungsmitteln trotz deren sonst hoher dissoziierender Kraft schlechte Elektrolyte werden.

Ein weiterer Beweis für eine chemische Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel war bereits oben erwähnt worden, nämlich der deutliche Einfluss der chemischen Natur der Stoffe auf das Zustandekommen von Lösungen.

Es scheint eine Regel zu bestehen in dem Sinne, dafs die Löslichkeit der Haloidverbindungen in organischen Lösungsmitteln mit abnehmender Elektroaffinität sowohl des positiven wie negativen Bestandteils zunimmt. So sind die Alkalichloride mit abnehmendem Atomgewicht zunehmend löslich in Alkoholen und Äther, dasselbe ergibt der Vergleich durch die Horizontalreihen, da z. B. die Chloride von Sn, As, Sb, Fe im Gegensatz zu den Chloriden der stark elektroaffinen Metalle selbst in schwach dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Benzaldehyd, Äthylacetat und Nitrobenzol löslich sind.<sup>4</sup> Der

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **12** (1893), 464.

<sup>2</sup> HOLLMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 129; s. a. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9** (1903), 148.

<sup>3</sup> Siehe BRÜHL, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 1. — WALDEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 4194. — SACKUR, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1899), 1242.

<sup>4</sup> KAHLBERG und LINCOLN, *Journ. physic. Chemistry* **3** (1899).

Einfluss des negativen Bestandteils zeigt sich deutlich in folgender Tabelle über Alkohollösungen, aus der ein auch für die positiven Bestandteile additiver Charakter hervorgeht:

	Na	Ba	K	Sr	NH <sub>4</sub>	Ca	Li
NO <sub>3</sub>	n. l.	n. l.	n. l.	w. l.	l.	l.	l. <sup>1</sup>
Cl	n. l.	n. l.	w. l.	l.	l.	l.	l.
Br	w. l.	l.	l.	—	w. l.	—	l.
J	l.	l.	l.	—	l.	—	l.

Ganz allgemein stellt eine Elektrolyt-Lösung nach unseren Anschauungen, ähnlich wie oben, einen Gleichgewichtszustand zwischen folgenden Affinitäten dar:

1. Ionen + Ionen ( $\rightleftharpoons$  undissoziierte Molekeln)
2. Ionen + Lösungsmittel ( $\rightleftharpoons$  Ionen-Lösungsmittelverbindung)
3. Undissoziierte Molekeln + Lösungsmittel ( $\rightleftharpoons$  deren Verbindung).

Offenbar sind schlechtdissozzierende Lösungsmittel solche, die eine geringe Affinität (2) zu Ionen haben, und vice versa. Ist nun die Ionenbildungstendenz (1) eines Salzes stark, so muß die Affinität (3) seines undissoziierten Teils zum Lösungsmittels ohne wesentlichen Einfluss bleiben, da er im Verhältnis zu seinen Ionen keine hohen Konzentrationen erreichen kann. Diesen Fall repräsentieren die Lösungen aller starken Elektrolyte. Ihre Löslichkeit wird also wesentlich bestimmt durch die Affinität ihrer Ionen zum Lösungsmittel, ist demgemäß groß in Wasser, gering in schwachdissozzierenden Medien.

Ein sehr interessanter Fall dieser Art findet sich in der ausgezeichneten Untersuchung von WALDEN und CENTNERSZWER<sup>2</sup> über flüssiges SO<sub>2</sub> als Lösungsmittel, woselbst bereits eine Reihe von Gründen dafür angeführt wird, daß die besonders leicht löslichen Stoffe mit dem Lösungsmittel Verbindungen bilden. Seitdem ist von Fox<sup>3</sup> nachgewiesen worden, daß in Wasser die Anionen dieser leicht löslichen Salze, der Alkalijodide, -bromide und -rhodanide mit SO<sub>2</sub> sich vereinigen. Da hierdurch eine spezielle Affinität des

<sup>1</sup> l. = löslich, n. l. = nicht löslich, w. l. = wenig löslich.

<sup>2</sup> *Bull. Acad. Petersburg* [5] 15 (1901), 1. 17; *Zeitschr. phys. Chem.* 39 (1902), 513.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 41 (1902), 458.

SO<sub>2</sub> zu den Ionen festgestellt ist, so ist die hohe Löslichkeit im reinen SO<sub>2</sub> offenbar eine Folge der Affinität (2), ein Schluss, mit dem die von WALDEN und CENTERSZWER gefundene hohe Dissoziation übereinstimmt. Auch für den Einfluss der Kationen auf die Löslichkeit bietet die WALDENSCHE Arbeit schöne Beispiele, indem sich substituierte Amin- und Sulfin-Salze selbst in Form von Chloriden lösen, während von den Alkalisalzen nur die der genannten SO<sub>2</sub>-affinen Anionen gut löslich sind. Ähnliche Beziehungen liegen bei NH<sub>3</sub> vor: diejenigen Salze, deren Anionen in Wasser nach ABEGG und RIESENFELD<sup>1</sup> besondere Neigung zur Ammoniakaddition zeigen, sind nach FRANKLIN und KRAUS<sup>2</sup> auch stark löslich.

Andererseits können in schwachen Dissoziationsmitteln nur schwache Elektrolyte stark löslich sein, jedoch auch nur dann, wenn die Affinität (3) ihres undissoziierten Teils zum Lösungsmittel groß ist. Dies muß also der Fall sein bei den oben (S. 358) erwähnten von KAHLBERG studierten Lösungen; und einen Beweis für die Größe der angenommenen Affinität können wir darin erblicken, daß eine Reihe stöchiometrischer Verbindungen solcher Stoffe in fester Form bekannt sind, z. B. von Methylalkohol mit LiCl, CaCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>5</sub>, CuSO<sub>4</sub>; von Äthylalkohol mit LiCl, MgCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, PtCl<sub>4</sub>, SeO<sub>2</sub>; von Aceton mit HgO, CaCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, PH<sub>4</sub>J; von Benzaldehyd mit BF<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>; von Äthylacetat mit  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 Mol TiCl<sub>4</sub><sup>3</sup>; schliesslich von sehr vielen Schwermetallsalzen mit ihren Lösungsmitteln, wie Piperidin, Benzonitril, etc. (WERNER)<sup>4</sup>.

**Komplexe Ionen.** Die letzte und mannichfaltigste Klasse von Molekularverbindungen bilden diejenigen, deren eine Komponente ein Ion ist. Sie wird dargestellt durch die Komplexsalze in dem weiten Sinne, wie sie von ABEGG und BOBLÄNDER<sup>5</sup> definiert worden sind, nämlich die Salze, in denen ein Ion durch Anlagerung eines Neutralteils an ein Einzel-Ion entstanden ist. Diese Anlagerung unterscheidet sich in nichts von den bisher betrachteten Molekularverbindungen. Da in einem aus elementaren Ionen bestehenden Salz immer zwei typische Ionenbildner vereinigt sind, von denen der negative einer der höheren Gruppen des periodischen Systems angehört, somit stärkere unvollständig gesättigte Kontravalenzen

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **41** (1902), 84.

<sup>2</sup> *Am. Chem. Journ.* **20** (1898), 820.

<sup>3</sup> Siehe BEILSTEIN.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 1.

<sup>5</sup> *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 471.

aufweisen muß, so ist das Salz als solches unter allen Umständen additionsfähig. Von seinen beiden Ionen ist die Additionsfähigkeit vorwiegend dem negativen Ion zuzuschreiben und damit steht in bestem Einklang die schon von ABEGG und BODLÄNDER hervorgehobene Tatsache, daß die weitaus überwiegende Zahl der bekannten Komplexsalze in bezug auf das Anion komplex ist.

Auch die Abstufung der Additionsfähigkeit entspricht ganz dem, was gemäß unseren dargelegten Anschauungen zu erwarten ist, sie steigt nämlich mit wachsendem Atomgewicht in jeder Gruppe, also gleichzeitig mit der wachsenden Neigung der Elemente, ihre Kontravalenzen zu betätigen. So nimmt die Neigung zur Komplexbildung in der Halogengruppe vom Chlor zum Jod zu, wie dies von HITTOFF<sup>1</sup> für die Kadmium- und Zinkhaloide, von HELLWIG<sup>2</sup> für die Silberhaloide, von BODLÄNDER<sup>3</sup> für die Kuprohaloide, von ABEGG und JANDER<sup>4</sup> für die Merkurihaloide zahlenmäßig nachgewiesen ist, und qualitativ, z. B. für die Bleihaloide<sup>5</sup>, allgemein bekannt ist. Weniger deutlich ist dies bei der Komplexbildung der Elemente der Sauerstoffgruppe ausgeprägt, doch könnte man Andeutungen davon in der Existenz einer Verbindung von HgS mit S'-Ionen finden, die durch die Löslichkeit von HgS in Alkalisulfiden angezeigt wird, während eine analoge Sauerstoffverbindung nicht bekannt ist.

Die große Anzahl disponibler Kontravalenzen bei den Elementen der höchsten Gruppen macht es unmöglich, ohne speziellere Voraussetzungen, wie sie vor allem die WERNERSche Systematik für eine Reihe von NH<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Komplexen darstellt, die Formel eines komplexen Ions vorauszusehen, dessen Einzelion einer solchen Gruppe angehört, da ja mit der Valenzzahl die Zahl der möglichen Atomkombinationen ungeheuer wächst.<sup>6</sup> Nur soviel läßt sich sagen, es muß mit der Abnahme der freien Valenzen die Mannigfaltigkeit der Komplexe geringer werden. Damit stimmt, daß wir z. B. vom Jodion mit seinen 7 freien + Kontravalenzen — die Normalvalenz ist durch Elektron gesättigt — mindestens 3 Komplexe, nämlich HgJ<sub>2</sub>J', (HgJ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J', HgJ<sub>2</sub>J<sub>2</sub>' kennen, während vom Cyanion, das

<sup>1</sup> OSTWALDS Klassiker Nr. 23 (1859) 99 ff.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 157.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 31 (1902), 475.

<sup>4</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 688.

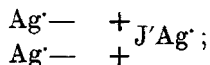
<sup>5</sup> Siehe v. ENDE, *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 164.

<sup>6</sup> Vergl. auch S. 351.

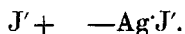


jedenfalls weniger freie + Valenzen besitzt, sicher nur 2 Merkurikomplexe,  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot (\text{CN})_2''$  und  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CN}'$ , existieren.<sup>1</sup>

**Valenzstruktur der Komplex-Ionen.** Die Auffassung der kationischen Komplexe, wie etwa  $[\text{Ag}_2 \cdot \text{AgJ}]''$  als Molekularverbindungen in unserem Sinne zwingt uns dazu, auch den freien Metallionen noch ungesättigte Valenzen beizulegen. Diese Folgerung ist bereits oben (S. 343) auf anderem Wege gefunden worden, wo wir den Elementen der ersten Gruppen aus Symmetriegründen wegen der letzten Gruppen freie negative Valenzen, wenigstens hypothetisch, zugeschrieben haben. Der großen Schwäche dieser negativen Metallvalenzen entspricht gut die relative Seltenheit d. h. Unhaltbarkeit kationischer Komplexe, die bei den starken Kationen überhaupt nicht auftreten. Hierdurch sind wir in die Möglichkeit, wenn nicht Notwendigkeit versetzt, auch den Zusammenhang zwischen Neutralteil und Einzelion durch die Wirkung polarer Kräfte zu erklären, indem die Absättigung negativer Kontravalenzen des Silbers durch die nicht-engagierten positiven des Jods im  $\text{AgJ}$  erfolgt:



in diesem Schema sollen  $\cdot$  und  $'$  die positiven und negativen Normalvalenzen bedeuten,  $+$  und  $-$  die polar entgegengesetzten variablen Kontravalenzen. Analog würde dann der Anionenkomplex  $[\text{J} \cdot \text{AgJ}]'$  zu schreiben sein



Allgemein würde in jedem Kationenkomplex das negative, im Anionenkomplex das positive Element des Neutralteils die Bindung mit dem Einzelion vermitteln. Wir wollen also die Fähigkeit eines Metalls, im Neutralteil eines komplexen Anions oder als Einzelion eines komplexen Kations aufzutreten, als eine Äußerung seiner negativen Kontravalenz auffassen.

<sup>1</sup> SHERRILL, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 705. Daß beim Ag die CN-Komplexe mannigfaltiger sind, wie LE BLANC und NOYES, ebendas. **6** (1890), 399 gezeigt haben, bedeutet keinen Widerspruch, so lange man über die Zahl der Ag-J-Komplexe nicht orientiert ist; sicher ist nach HELLWIG (l. c.) jedenfalls, daß mehrere Ag-J-Komplexe sich bilden.

(Nachtrag bei der Korrektur): Die soeben erschienene ausführliche Untersuchung der anionischen Silberkomplexe von BODLÄNDER und EBERLEIN, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 210. 225, bestätigt vollständig die größere Mannigfaltigkeit der Jodkomplexe gegen die Cyankomplexe.

Wieviel der variablen Kontravalenzen in Aktion treten, kann nicht entschieden werden. Diese Auffassung der Bindung zwischen Neutralteil und Einzelion läßt sich für alle Komplexe durchführen und gibt dann auch einen Anhalt für die Wahrscheinlichkeit der Komplexbildung.

Da nämlich in den Hauptgruppen mit steigendem Atomgewicht die Negativität ab-, die Positivität zunimmt, und für die Komplexbildung der Einzelionen bei den Anionen ihre positiven Valenzen, bei den Kationen die negativen beansprucht werden, so folgt, daß bei ersteren die schwersten Atome (J), bei letzteren die leichten (Li) die größte Neigung zur Komplexbildung zeigen. Was die Natur des Neutralteils anlangt, so kommt für die Komplexbildung mit Kationen sein Anion, resp. dessen Fähigkeit zur Entwicklung seiner positiven Kontravalenzen in Betracht, für die Komplexbildung mit Anionen die Fähigkeit des Kations zur Betätigung seiner negativen Kontravalenzen. Ein Neutralteil wird also in beiden Fällen um so geeigneter zur Komplexbildung sein, je mehr amphoter seine Komponenten sind.

So sind die Alkalisalze ungeeignet als Neutralteile zur Anionen-Komplexbildung, und Fluoride wie Chloride zur Kationen-Komplexbildung. Bei der Ammoniakkomplexbildung haben ABEGG und BODLÄNDER als auffällig hervorgehoben, daß sich der Neutralteil  $\text{NH}_3$  mit besonderer Vorliebe an Kationen anlagert: wir können dies verstehen, da der Stickstoff sicher seine positiven Kontravalenzen viel leichter betätigt, als der Wasserstoff seine negativen, in völliger Übereinstimmung mit der S. 336 hervorgehobenen Regel, die aus unserem System folgte.

Das Ion  $\text{NH}_4^+$  wäre hiernach als eine Addition von  $\text{NH}_3$  an das Einzelion  $\text{H}^+$  aufzufassen, die durch die negativen Kontravalenzen des  $\text{H}^+$ -Ions und die positiven des  $\text{N}^{III}$  herbeigeführt wird.

Andere Neutralteile, insbesondere Säureanhydride (wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ) und Sulfide (wie  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) bevorzugen die Anionen-addition; hier sollte analog die Betätigung der negativen Valenzen des positiven Bestandteils leichter vor sich gehen, und man findet in der Tat diese Neutralteile meist so zusammengesetzt, daß ihr positiver Bestandteil den Gruppen des Elementensystems angehört, die leichter ihre negative Valenz hervorkehren, weil diese ihre Normalvalenz ist. Die Indifferenz des Wassers, die es als Neutralteil sowohl für Kationen wie Anionen brauchbar macht, rührt wohl von der etwa gleich amphoteren Stellung seiner beiden Elemente her:

der Wasserstoff scheint ungefähr ebenso befähigt, seine negativen Kontravalenzen zu entwickeln, wie der Sauerstoff seine positiven.

**Oxysäuren.** Von Interesse ist in diesem Zusammenhange vielleicht noch die Betrachtung der Oxysäuren, die ja konsequenterweise ebenfalls als Komplexe, und zwar von Säureanhydrid als Neutralteil und Sauerstoff als Einzelion, aufzufassen sind. Offenbar sind aber vor anderen Anionenkomplexen diese Sauerstoffkomplexe durch Haltbarkeit ausgezeichnet, und dies ist zu begründen:

Dafs der Sauerstoff in allen Oxysäuren als das Einzelion aufzufassen ist, wird durch ihre Elektrolyse nahegelegt, da an der Anode stets Sauerstoff entladen wird, trotzdem er von den in solchen Anionen enthaltenen Elementen als negatives die grösste Elektroaffinität besitzt. Als Einzelanion steht nach seiner Stellung im periodischen System zu urteilen, der Sauerstoff in Elektroaffinität dem Chlor nahe gleich, da O zwar einer positiveren Gruppe, aber einer negativeren Horizontalreihe angehört.<sup>1</sup> Der Sauerstoff übertrifft aber das Chlor sowie die anderen Halogene an Additionsfähigkeit insofern, als seine Kontravalenzen wegen ihrer geringeren Anzahl stärker sind (s. S. 336). In dieser Beziehung sollten zwar die höheren Glieder der Sauerstoffgruppe (S, Se) noch geeigneter sein, doch nimmt bei diesen die Affinität der negativen Valenz ab, die zur Bindung der Anionenladung beansprucht wird. Daher sind zwar die Anionen der Thiosäuren noch ziemlich beständig, nicht mehr aber Anionen, die sich auf Einzelanionen, wie Se, Te, oder den Mitgliedern der 5. Gruppe (N, P, etc.) aufbauen würden.

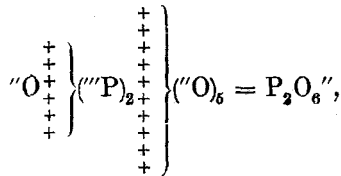
Beim Fluor beruht die viel geringere Neigung zur Komplexbildung, die immerhin, wie  $F_2''$ ,  $HF_2'$ ,  $BF_4'$ ,  $SiF_6''$  zeigt, deutlich vorhanden ist, auf seiner gröfseren Elektroaffinität, so dafs der Sauerstoff offenbar ein Optimum der Komplexbildungsbedingungen darstellt.

Die Tatsache, dafs die Ionen der Oxysäuren mit Vorliebe die Wertigkeit ihres positiven Elements zeigen, hat ABEGG und BOD-

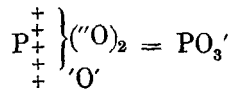
---

<sup>1</sup> S. a. w. u. S. 367. Die elektrolytischen Potentiale sind für  $Cl/1 n Cl' = -1.42$  V, für  $O/1 n H' = -1.1$  V. Bedenkt man, wie verdünnt eine  $1 n H'$ -Lösung an  $O''$ -Ionen ist, so ersieht man, dafs aus einer  $1 n O''$ -Lösung die  $O''$ -Ionen anodisch viel leichter entladen werden würden, als  $Cl'$  aus  $1 n Cl'$ -Lösung. Danach könnte es scheinen, als sei Cl viel elektroaffiner als O; jedoch kann man verschiedenwertige Elemente in dieser Hinsicht nicht vergleichen, da gemäfs der NERNSTschen Formel die Potentialunterschiede in solchem Falle bei wechselnden Konzentrationen sich ändern, so dafs die Potentiale je nach der willkürlichen Wahl der Vergleichskonzentration verschiedene Vorzeichen haben.

LÄNDER<sup>1</sup> veranlaßt, dieses letztere als das Einzelion aufzufassen, doch folgt dies auch aus unserer jetzigen Anschauung: die Komplexe Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.O'', SO<sub>3</sub>.O'', N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.O'' werden nämlich, wie oben ausgeführt, durch die + -Kontravalenzen des Sauerstoffeinzelions und die im Neutralteil unbeschäftigten - -Normalvalenzen des Cl, resp. S, resp. N zusammengehalten. Diese letzteren sättigen sich als Normalvalenzen vollzählig und zwar gegen positive Kontravalenzen des Sauerstoffions, das im Höchsthalle 6 derselben aufbringen kann. So können wir das Metaphosphation nach folgender Formel entstehend denken:



in der also das Sauerstoffeinzelion seine sämtlichen 6 Kontravalenzen betätigen müßte; bei der Orthophosphorsäure sind analog 3 Sauerstoffeinzelionen mit nur je 2 ihrer Kontravalenzen engagiert. Wird durch Halbierung solcher Komplexe (was bei den Oxysäuren der 4. und 6. Gruppe ausgeschlossen ist) die Möglichkeit gegeben, Kontravalenzen aufser Tätigkeit zu setzen, so geht, wegen der (gemäß S. 343) bekannten Tendenz der stärker polaren Elemente hierzu, eine solche Halbierung vor sich, wie im Metaphosphation:



so daß der Sauerstoff nur mit Normalvalenzen, der Phosphor nur mit Kontravalenzen in Anspruch genommen ist.

Für Neutralteile, die aus sehr nahestehenden Elementen bestehen, ist es von Wichtigkeit, die polare Rolle der beiden Komponenten beurteilen zu können. In vielen Fällen, wie SO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> etc., ist die Entscheidung aus den bekannten Abstufungen der Elektroaffinitäten a priori zu treffen; denn z. B. in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ist As das positivere einerseits wegen seiner Stellung in einer niedrigeren Gruppe, andererseits in einer tieferen Horizontalreihe (s. oben S. 344). Bei Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> könnte man jedoch deshalb im Zweifel sein, weil der Einfluß des höheren Atomgewichtes des Cl möglicherweise durch den der niedri-

<sup>1</sup> l. c. S. 487.

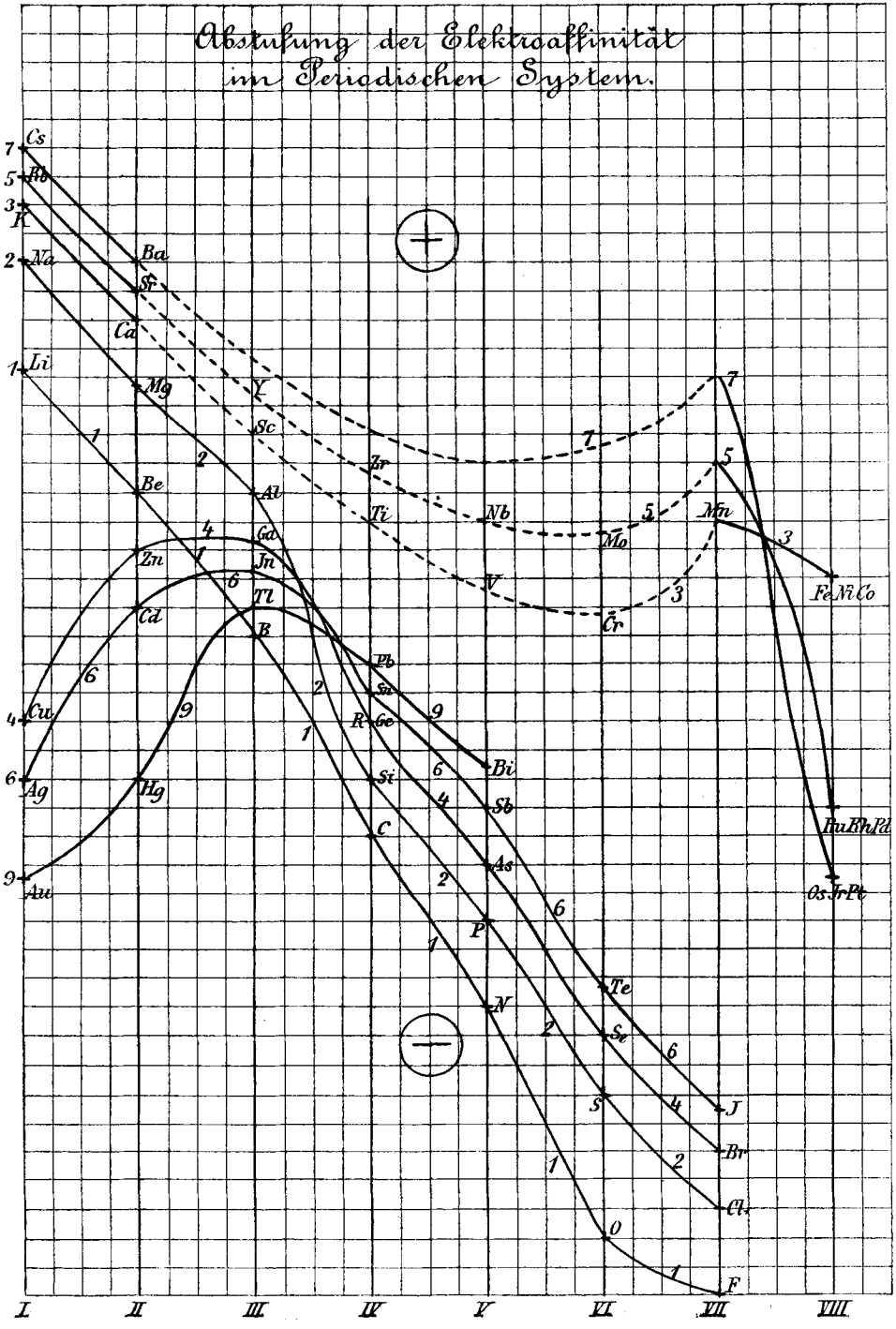
geren Gruppenzahl des O kompensiert werden könnte. Hier gibt jedoch die Zusammensetzung der Verbindung (Kriterium 4, s. S. 344) Auskunft, da die 7 Valenzen des Cl nur seine positiven (Kontra-) Valenzen sein können, während der Sauerstoff seine negative Normalvalenz betätigt. Hieraus geht hervor, daß nur solche Elemente Oxysäuren bilden können, die positiver sind als der Sauerstoff; das einzige negativere, das Fluor, bildet in der Tat keine Oxysäuren, und man kann vielleicht voraussagen, daß in etwaigen Fluorsauerstoffverbindungen im Gegensatz zu den Halogenoxyverbindungen stets der Sauerstoff höherwertig als Fluor fungieren müsste.

**Affinitätsunterschiede der Haupt- und Nebengruppen.** Unser System der Elektrovalenzen läßt sich in allen Hauptgruppen der Elemente widerspruchslos durchführen, wir wollen jedoch hervorheben, daß die Abstufung der Elektroaffinitäten sowohl innerhalb der Horizontal- wie Vertikalreihen rein empirisch festgestellt wurde. Die Regelmäßigkeit dieser Reihenfolge erleidet jedoch eine auffällige Umkehrung in den Nebengruppen des Systems. Während die positive Elektroaffinität vom Li zum Cs ansteigt, fällt sie offenbar vom Cu über Ag zu Au, außerdem ist die ganze Nebengruppe außerordentlich viel schwächer positiv als die Hauptgruppe; das gleiche gilt für die zweite Nebengruppe Zn, Cd, Hg im Vergleich zu ihrer Hauptgruppe. Es ist ferner hervorzuheben, daß die + Elektroaffinität von der ersten zur zweiten Nebengruppe zunimmt (z. B. von Cu zu Zn), während sie in den Hauptgruppen abnimmt (z. B. von K zu Ca). Infolge davon nähern sich in jeder folgenden Gruppe die Elektroaffinitäten von Haupt- und Nebengruppe, so daß die deutliche Scheidung beider Untergruppen nach rechts zu verschwindet; dies ist bereits in der 4. Gruppe der Fall, und von der 5. Gruppe an stellt sich wiederum eine nach rechts wachsende Divergenz ein, die schon deutlich ist zwischen N, P, As, Sb, Bi und V, Nb, Ta, die erheblich wird zwischen O, S, Se, Te und Cr, Mo, W, U und die extreme Größe erreicht zwischen den Halogenen und Mn.

Auf der Tafel S. 367 sind diese Abstufungen der Elektroaffinität in willkürlichem Maße eingetragen. Dabei sind, soweit möglich, die elektrolytischen Potentiale und chemische Vergleiche, sonst Interpolationen auf Grund der Kontinuität des periodischen Systems zugrunde gelegt worden.

Das gemeinsame aller Nebengruppen ist (außer ihrem hohen spezifischen Gewicht) die viel stärkere Ausbildung ihrer Kontra-

# Abstufung der Elektroaffinität im Periodischen System.



valenzen, wenn man ihre grofse Fähigkeit zur Komplexbildung als Beleg dafür nehmen darf. Ihre Normalvalenz ist gleichzeitig viel schwächer und scheint, wenigstens nach Cu und Au zu schliessen, nicht streng den Gesetzen der Hauptgruppe zu folgen, wonach diese beiden nur einwertig sein dürften (vgl. S. 343. 344).

**Die achte Gruppe.** Die achte Gruppe des periodischen Systems, die wir bisher nicht in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen haben, läfst sich nunmehr ebenfalls einreihen: indem wir sie einerseits vor die erste, andererseits hinter die siebente Gruppe stellen, erhalten wir folgende zwei Vergleichsreihen (die Nebengruppen kursiv gekennzeichnet):

He	Li		F	Ne
Ne	Na		Cl	A
A	K		<i>Mn,</i>	<i>Fe, Co, Ni</i>
<i>Fe, Co, Ni</i>	<i>Cu</i>	und	Br	Kr
Kr	Rb		—	<i>Ru, Rh, Pd</i>
<i>Ru, Rh, Pd</i>	<i>Ag</i>		I	X
X	Cs		—1	—0
+0	+1		+7	+8
—8	—7			

Die Differenzierung der Affinitäten ist hier, wie zu erwarten, ein Maximum zwischen Haupt- und Nebengruppe, welche durch die 0-wertigen (spezifisch leichten) Gase und die bis 8-wertigen (spezifisch schweren) Metalle dargestellt werden. Die Gruppe bildet offenbar eine vollkommen konsequente Fortsetzung der 7 Gruppen des Systems sowohl diesseits der 1., wie jenseits der 7., und die bekannte LOTHAR MEYERSche Anordnung des Systems auf einem Zylindermantel wird mittels dieser 8. Gruppe vollkommen lückenlos geschlossen.<sup>1</sup> Das System würde dann in seiner 4. Mittelgruppe zwei Untergruppen mit minimalen, in seiner 0. = 8. Gruppe zwei Untergruppen mit maximalen Unterschieden vereinigen.

Was nun die Elektrovalenzen dieser letzten Gruppe anbelangt, so kommen wir in Verfolgung unserer Anschauungen zu einem sehr bemerkenswerten Schlufs:

Als Fortsetzung jenseits der 7. verlangt die 8. Gruppe 0 nega-

<sup>1</sup> Die von H. BILTZ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 568) vorgeschlagene Anordnung der 7. und 8. Gruppe erscheint viel weniger befriedigend, als die obige auch von RAMSAY gegebene.

tive Normal- und 8 positive Kontravalenzen, als Fortsetzung diesseits der 1. Gruppe ergeben sich 0 positive Normal- und 8 negative Kontravalenzen. Auch darin ist die Kontinuität mit der 1. und 7. Gruppe vollkommen, daß in der Hauptgruppe, den Gasen, die Normalvalenz (0) vorherrscht, während die Nebengruppe, die drei Metalltriaden, ihre Kontravalenz zur Geltung bringt, die sich als solche durch ihre große Variabilität charakterisiert. Auch die Abstufung der + Elektroaffinität, die unverkennbar mit steigendem Atomgewicht von Fe zu Pd zu Pt abnimmt, kennzeichnet die Metalltriaden als Nebengruppe. Bezüglich der Affinität der Kontravalenzen dieser merkwürdigen Gruppe können wir folgern, daß die positiven stärker ausgeprägt sind, wie die negativen, wie ja überhaupt im ganzen Elementensystem nur positive Kontravalenzen erhebliche Affinitäten erreichen. Dies bestätigt sich mit dem Überwiegen der Metallnatur der Triaden. Daß die Valenzen aber nicht nur positiv, sondern auch negativ fungieren können, zeigt sich in ihrer Fähigkeit neben anionischen (Cl, CN, etc.) auch kationische ( $\text{NH}_3$ ) Komplexe zu bilden.

Neuerdings versucht man häufig, die seltenen Gase im periodischen System als eine von der 8. Gruppe gesonderte hinzustellen. Mir scheint diese Trennung unmöglich, wenn man nicht gleichzeitig in allen anderen Gruppen des Systems die Haupt- und Neben-Reihe sondert, d. h. das System in 18 Gruppen ordnet.<sup>1</sup> Man müßte denn etwa glauben, daß, trotzdem die Gase mit ihren Atomgewichten genau in die Lücken der 8. Gruppe hineinpassen, sowohl metallische Elemente vom Atomgewicht der Gase, wie Gase vom Atomgewicht der Metalltriaden noch existieren könnten! Bei der erwähnten unverkennbaren Zunahme der Unterschiede zwischen Haupt- und Nebengruppe ist es aber geradezu notwendig, daß in der oder den Gruppen, welche jenseits der 7. und diesseits der 1. liegen, die Unterschiede noch größer sind, als die des Mn von den Halogenen und der Alkalien von Cu, Ag, Au.

**Kohlenstoff.** Einer besonderen Erörterung bedürfen die Valenz-Verhältnisse des Kohlenstoffs. Unserem System entsprechend sollten wir auch bei ihm positiv und negativ polare Valenzen annehmen, und dies bestätigt sich insofern, als ja der Kohlenstoff in der Lage

---

<sup>1</sup> Wie dies von PALMER und von STAIGMÜLLER geschieht. Siehe RUDOLF, *Period. System*, S. 242, Hamburg 1904; auch MASSON, *Classific. Chem. Elements*. London, MELVILLE, MULLEN u. SLADE.



ist, sowol den positiven Wasserstoff, ja sogar Metalle, als auch sehr negative Elemente, wie z. B. Halogene, Sauerstoff etc. zu binden. Wenn man also eine Verbindung wie  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  durch Wasser zersetzt, so ergibt unser Kriterium 3 (S. 344) gemäß der Bildung von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  und von  $\text{HCH}_3$ , daß in dieser Verbindung die  $\text{CH}_3$ -Gruppe negativ fungiert; andererseits erweist die Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  durch  $\text{KOH}$  unter Bildung von  $\text{CH}_3\text{OH}$ , daß die  $\text{CH}_3$ -Gruppe und damit die betreffende Valenz des C-Atoms auch imstande ist, die positive Rolle zu spielen. Nun scheinen erfahrungsgemäß niemals mehr Valenzen des C als 4 sich zu betätigen, trotzdem im ganzen 8 Valenzen vorhanden sein sollten. Man wird also zu der auch oben (S. 343) gemachten Annahme gezwungen, daß, falls überhaupt die beiden polaren Valenzarten nebeneinander bestehen — und das muß nach unserem System der Fall sein — die Betätigung der einen Valenzart die der anderen behindert.

Die Behinderung geht allerdings niemals so weit, daß die Absättigung einer Valenzart die andere vollständig aus dem Spiel setzte. Sie müßte im Falle des Kohlenstoffs aber genau derart wirken, daß für jede positive Valenz, die gesättigt wird, eine negative Valenz, und umgekehrt, soweit ausgeschaltet wird, daß sie nicht einmal mehr zur Herbeiführung von Molekularverbindungen ausreicht. Es erhebt sich nun die weitere Frage, in welcher Art die gegenseitige Bindung der C-Atome in den organischen Verbindungen aufzufassen ist, d. h. ob wir Anzeichen entdecken können, daß z. B. im Äthan  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  die beiden C-Atome entgegengesetzt polare Funktionen haben können. Die Möglichkeit dafür ist vorhanden, da die zur gegenseitigen Bindung benutzte Valenz sehr wohl bei dem einen positiv, bei dem anderen negativ sein könnte. Im Äthylchlorid liegt jedenfalls die Wahrscheinlichkeit vor, daß das chlorierte C-Atom, da es dem Cl gegenüber eine positive Valenz betätigt, zur Entwicklung einer negativen Valenz nach dem obigen Grundsatz mehr geneigt ist, als das andere C-Atom, daher in der Molekel die negative Rolle spielt und das nicht chlorierte Methyl-C-Atom veranlaßt, zu seiner Bindung eine positive Valenz zu verwenden.<sup>1</sup> Nun zeigt die Erfahrung, daß bei weiterer Halogensubstitution die neu eintretenden negativen Atome sich mit Vorliebe

<sup>1</sup> In dieser Weise ließe sich der „negativierende“ resp. „positivierende“ Einfluß der Substituenten deuten, von dem OSTWALD (Grundriss d. allg. Chem. 3. Aufl., S. 525) und VAN'T HOFF (Vorlesungen III und Ansichten) spricht.

an das bereits substituierte Atom binden, mit anderen Worten, daß die unsymmetrisch substituierten Verbindungen entstehen. Dadurch wird das substituierte C-Atom noch weiter zur Betätigung positiver Valenzen gegenüber den Substituenten veranlaßt und damit noch begieriger, zur Bindung an das Nachbaratom negative Valenz zu verwenden, und wir können vielleicht die Neigung zur unsymmetrischen Substitution als einen Ausfluß einer Tendenz der Atome betrachten, sich gegenseitig mit entgegengesetzt polaren Valenzen zu binden. Diese Tendenz zeigt sich vielleicht auch bei Umlagerungen wie von  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  in  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$  und Additionen, wie von HJ an  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$  zu  $\text{CH}_3\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}_3$ . Ebenso wäre auch die Elimination eines von zwei nahe gebundenen C-Atomen ziemlich gleicher Polarität, wie die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus zweibasischen Säuren oder aus  $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{COOH}$ , aufzufassen. Ferner spricht vielleicht in diesem Sinne, wenn in den aromatischen Verbindungen mit einem negativen Substituenten eine zweite negative Substitution häufig nicht in die benachbarte o-Stellung, sondern in die um ein C-Atom entferntere m-Stellung eintritt, wobei dann das zwischenliegende, nicht substituierte C-Atom gegen die beiden substituierten Nachbarn gleichzeitig in die nunmehr doppelt bevorzugte Rolle des polaren Gegensatzes gebracht wird.

Allgemein dürfen wir dann annehmen, daß die negativ substituierten C-Atome (also mit OH, Halogenen,  $\text{NO}_2$ , COOH, etc.) negative Valenzen zu ihrer Bindung an andere C-Atome benutzen und somit die unsubstituierten zur Betätigung positiver Valenzen für diesen Zweck veranlassen.

Sehr deutlich tritt die wechselnde Polarität der C-Valenzen in ihrer Abhängigkeit von der Polarität der bereits in Anspruch genommenen Valenzen hervor, wenn wir die Bindungsfähigkeit von Metallen an C betrachten. Wie VAN'T HOFF<sup>1</sup> zeigte, wird nämlich die an sich stabile Metall-C-Bindung durch Eintritt von anderen positiven Elementen, wie H oder einem weiteren Metallatom, gestört, dagegen durch Eintritt des negativen Sauerstoffs gestärkt.

Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe hat nach allgemeiner Ansicht einen positiven Charakter, d. h. sie betätigt mit Vorliebe eine positive C-Valenz zur Bindung negativer Elemente. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe, in der nur 2 negative Valenzen wirken, wird jedenfalls zu negativer Valenzbetätigung bereitwilliger sein, als die  $\text{CH}_3$ -Gruppe, und allgemein,

<sup>1</sup> Ansichten üb. org. Chemie, 2. Teil, S. 152 ff.

je weniger ein C-Atom mit H gesättigt, also negativ fungierend beansprucht wird, um so leichter kann es anderweitig noch negative Valenz ausüben. In dem negativen Charakter ungesättigter Radikale, der insbesondere in den Karbiden als Salzen des Acetylens<sup>1</sup> zur Geltung kommt, können wir eine gewisse Bestätigung hierfür erblicken.

Wir wollen jedoch nicht zu weit auf diese Spezialprobleme der organischen Chemie eingehen, denn zur Umfassung ihrer Mannigfaltigkeit ist die vorgetragene Anschauungsweise, soweit ich zu sehen vermag, doch nicht ausreichend.<sup>2</sup> Nur ein Fall sei noch besprochen, nämlich die Wirkung der organischen Substitution auf die Ammoniumsalze: Die valenztheoretische Auffassung zunächst eines einfachen  $\text{NH}_4$ -Salzes, wie  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , kann gemäß unserem System nicht mit N-Valenzen nur einer Art geschehen (s. S. 363); denn wenn das negative Cl direkt an N gebunden wäre, so müßte dies mittels einer positiven N-Valenz, deren 5 vorhanden sind, erfolgen. Von den dem N gegenüber zweifellos positiven H-Atomen können aber nur 3 durch die 3 in maximo vorhandenen negativen N-Valenzen gebunden sein, das vierte H-Atom muß dagegen durch eine positive N- und seine eigene negative Kontravalenz gehalten werden. Die Lockerheit dieser Kontravalenzbindung, die in der  $\text{NH}_3$ -Abspaltung der Ammoniumsalze deutlich zutage tritt, rührt nun wohl weniger von einer geringen Affinität der positiven N-Valenzen her — denn in den Stickoxyden bringen dieselben ganz stabile Verbindungen zustande —, vielmehr ist es die Schwäche der negativen H-Kontravalenz, die diese Bindung instabil macht. Substituiert man nun Alkyle für die H-Atome, so werden die N-Valenzen jetzt gegen C-Atome wirken und deren negative Valenzen sind zweifellos viel stärker als die des H, wie die Existenz vieler Metallalkyle beweisen kann, deren entsprechende H-Verbindungen fehlen. Dies gilt mindestens für das vierte der substituierenden Alkyle, während die drei ersten auch durch negative N- und positive C-Valenz gebunden sein könnten. Gerade bei der vierten Substitution tritt ja aber auch die auffällige Zunahme der Bindungsfestigkeit ein; denn es ist kaum zweifelhaft,<sup>3</sup> daß die Schwäche der niedriger substituierten N-Basen eine Folge ihrer Anhydrierung, also Lösung der N-H-Bindung

<sup>1</sup> Siehe BREDIG und USOFF, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 3 (1896), 116.

<sup>2</sup> Wenn auch eine Fülle der in VAN'T HOFFS „Ansichten“ gegebenen Regeln in unserem Sinne gedeutet werden kann.

<sup>3</sup> F. GOLDSCHMIDT, *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 97.

ist. Nimmt man diese Deutung an, dann muß man auch schließeln, daß die ersten drei Alkyle durch die drei negativen N-Valenzen gebunden sind, da sonst das H-Atom der vierten Stelle immer Gelegenheit finden könnte, sich durch eine der freien negativen N-Valenzen haltbar zu binden, während es tatsächlich immer sehr labil gebunden erscheint.

**Verhältnis der Theorie zu früheren.** Die vorstehenden Anschauungen können keinen Anspruch darauf machen, das Verhalten der chemischen Elemente nach ihren Valenzeigenschaften vollständig zusammenzufassen, aber immerhin gewährt die erreichte Systematik sicherlich einen Überblick, der mancherlei unverbundene Tatsachen in einen inneren Zusammenhang bringt, und erfüllt damit den Zweck einer neuen Hypothese. Insbesondere erscheint es als ein Fortschritt, daß man auf diesem Wege einen Wesensunterschied zwischen gewöhnlichen und Molekularverbindungen nicht mehr aufrecht erhalten muß; denn wenn auch die letzteren meistens als Produkt von Kontravalenzen gedeutet werden mußten, so sind doch auch viele zweifellose Verbindungen gewöhnlicher Art durch dieselben Kontravalenzen zusammengehalten, und überdies besteht zwischen Normalvalenzen und Kontravalenzen kein Wesensunterschied.

Mit seinen Vorgängern aus jüngerer Zeit hat unser System das gemein, daß es ebenfalls mit stärkeren und schwächeren Affinitäten rechnet, wie JÖRGENSEN<sup>1</sup>, SPIEGEL<sup>2</sup>, HINRICHSSEN<sup>3</sup> und vor allem WERNER<sup>4</sup>. Die Vorteile, die wir aber erreicht zu haben glauben, bestehen vornehmlich in der Gesetzmäßigkeit der Abstufungen, die wir aus der amphoteren Natur der Valenzen jedes Elementes und ihrer Polarität abgeleitet haben, und in dem engen Anschluß an das periodische System der Elemente. Dieser Anschluß gestattet einen umfassenden Überblick über das gesamte Material zu gewinnen, welches in den Elementen und ihren Verbindungen vorliegt.

Ob der Begriff der Kontravalenzen, der mit der WERNERSchen Koordinationszahl in naher Beziehung steht, sich so spezialisieren lassen wird, daß er für die Einzelforschung dasselbe oder mehr wie jene leistet, muß der Zukunft anheimgestellt werden; jedenfalls hat

<sup>1</sup> l. c. 1869.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 29 (1902), 365.

<sup>3</sup> AHRENS' Sammlung von Vorträgen, Bd. 7, 1902.

<sup>4</sup> *Lieb. Ann.* 322 (1902), 261.

er vor der Koordinationszahl den Vorzug, in der polaren Natur der Elemente begründet, also keine Hypothese ad hoc zu sein.

Unverkennbar entspricht die Annahme einer chemischen Polarität der Elemente resp. ihrer Valenzen dem allgemeinen Bedürfnis von BERZELIUS an, und trotzdem sie in ihrer ursprünglichen Formulierung verlassen wurde, ist sie in erneuter Gestalt in der Ionen-theorie wieder aufgetaucht und hat sich selbst in der organischen Chemie, an der sie zuerst zu scheitern schien, wenn auch in undefinierter Form dauernd erhalten.<sup>1</sup> Sogar Ansätze zu einer exakten Messung der Polaritätsunterschiede sind vorhanden, seitdem wir durch OSTWALD gelernt haben, die Affinitätsgrößen von Säuren und Basen zahlenmäßig festzustellen.

Die BERZELIUSSCHE elektrochemische Theorie<sup>2</sup> der chemischen Verbindungen enthält vieles von dem, was hier hervorgehoben wurde. Insbesondere ist eine gemeinsame Anschauung der durch die Polarität der Valenzen bedingte Dualismus, der auch für die Auffassung der kompliziertesten Verbindungen nötig wird. Um ein Beispiel zu geben, so zerfällt  $K_2SO_4$  zunächst in das positive K und das negative  $SO_4$ ; dies letztere wieder ist dualistisch zusammengefügt aus  $SO_3$  und O, wobei nach unserer Auffassung (s. S. 362. 364 ff.) dem O die positive, dem  $SO_3$  die negative Rolle (vermöge der S-Normalvalenzen) zukommt; schliesslich ist auch der Zusammenhalt des  $SO_3$  durch die positiven S-Kontravalenzen und die negativen Normalvalenzen der 3O bedingt. Dieser Dualismus ist also nichts anderes als eine Vorstellung über die Gliederung einer Verbindung in zusammengehörige polar entgegengesetzte Valenzpaare, und in dieser Hinsicht ist das Gebiet der organischen Verbindungen lediglich graduell von dem der anorganischen, oder richtiger elektrolytischen, unterschieden: Die Ionenspaltung zeigt ein, und zwar dasjenige Valenzpaar an, dessen polare Verschiedenheit am grössten ist. Die weitere polare Gliederung der so entstehenden zusammengesetzten Ionen ist

<sup>1</sup> Vergl. vor allem die vielfach zitierten „Ansichten über die org. Chemie“ von VAN'T HOFF (z. B. Tl. 1, 5. 62), auch VAN'T HOFF, Vorlesungen III, 90, 113; ferner OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chem. II, 2, S. 15. 16 (1896—1902). — HANTZSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892), 2164. — ABEGG, ebendas. 32 (1899), 291. — HENRICH, ebendas. 35 (1902), 1773. — VORLÄNDER, *Lieb. Ann.* 320 (1902), 99. Auch die organischen Substitutionsregeln wie das bekannte VICTOR MEYERSCHE Estergesetz (s. z. B. SCHOLTZ, Ahrens' Vorträge, Bd. 4, 1899, S. 11) u. a. sind, wie oben gezeigt, vielleicht auf polare Einflüsse zurückzuführen.

<sup>2</sup> Vergl. die noch heute sehr lesenswerte Darstellung von BLOMSTRAND, Chemie der Jetztzeit. Verlag von WINTER, Heidelberg 1869.

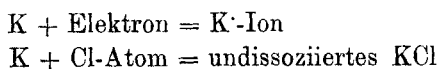
dann schon mehr oder weniger undeutlich; sie äußert sich in dem größeren oder geringeren Komplexzerfall ( $\text{HgJ}'_3 \rightleftharpoons \text{HgJ}_2 + \text{J}'$  oder  $\text{SO}_4'' \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{O}''$  oder  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2' \rightleftharpoons \text{Ag}' + 2\text{NH}_3$ ) der Ionen. Man kann vielleicht die Größe der Polaritätsunterschiede zweier aneinander gebundener Elemente an der Leichtigkeit ermessen, mit der ihre Verbindung eines „doppelten Umsatzes“ fähig ist. Als einen solchen kann man ja auch nach NERNST<sup>1</sup> die Ionenbildung auffassen, indem ein Elektron für den entgegengesetzt polaren Rest an einen Teil der Molekel substituiert wird.

Nun ist ja im Grunde jede Reaktion ein doppelter Umsatz, in den organischen Verbindungen nicht anders wie bei den Elektrolyten, und die Übergangsfälle haben wir ja auch oben (S. 339) betrachtet.

Und es ist kein Zweifel, daß die Einführung von Elementen oder Radikalen ausgesprochener Polarität (Metalle, Sauerstoff, Halogene etc.) in organische Verbindungen deren Reaktionsfähigkeit außerordentlich erhöht. Wir können dies also dahin interpretieren, daß Atome oder Atomgruppen, die z. B. mit H oder C sehr indifferente Verbindungen liefern, weil keiner der beiden Partner polar wesentlich verschieden von dem anderen ist, chemisch aktiv werden, wenn sie durch einen stark polaren Substituenten in einen polaren Gegensatz gedrängt werden. Um ein einfaches Beispiel zu geben:  $\text{CH}_3\text{H}$  wirkt nicht auf HCl ein, weil zwischen H und  $\text{CH}_3$  kein genügender Polaritätsunterschied besteht, dagegen reagiert  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit HCl, weil nunmehr dem Radikal  $\text{CH}_3$  durch das negative OH eine deutlich positive Rolle aufgezwungen worden ist; die doppelte Umsetzung ergibt  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Anders reagiert  $\text{CH}_3$ , wenn es an ein Metall gebunden ist (z. B. als  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ); dann wird es in die negative Rolle gedrängt und es bildet sich neben Metallchlorid  $\text{CH}_3\text{H}$ . Das Resultat der Reaktion kann also verschieden sein, wichtig ist in diesem Zusammenhang nur das Handinhandgehen der Reaktionsfähigkeit mit den Polaritätsunterschieden in der Molekel. Es ist fast selbstverständlich, zu bemerken, daß der Ort der Aufspaltung einer Molekel bei der Reaktion ebenfalls mit dem Polaritätsunterschied zusammenhängt, übrigens aber auch durch die andere in Reaktion tretende Molekel und die Gruppierung der Polaritäten in den Reaktionsprodukten bestimmt wird, sofern es sich um Herstellung chemischen Gleichgewichtes handelt.

<sup>1</sup> Siehe Theoret. Chem., 4. Aufl., (Stuttg. 1903), S. 390 ff.

**Valenz und Elektrizitätstheorie.** Wenn wir uns zum Schluß noch mit der Frage nach der physikalischen Natur der polaren Valenzäußerungen beschäftigen wollen, so müssen wir in erster Linie die Ideen berücksichtigen, die HELMHOLTZ in seiner berühmten Faraday-Lecture<sup>1</sup> 1881 ausgesprochen hat und die neuerdings von NERNST<sup>2</sup> neu belebt wurden. Danach sind die Ionen gesättigte Verbindungen der Atome mit positiven resp. negativen Elektronen, und zwar Verbindungen, die nach unserer Nomenklatur ihren Zusammenhalt den Normalvalenzen der Atome verdanken. Andererseits sind die nichtionisierten Molekeln ebenfalls durch Bindungen auf Grund der Normalvalenzen zusammengehalten, so daß



durch die gleichen K-Affinitäten bedingt werden. Hiernach enthalten die undissoziierten Molekeln keine Elektronen und ihr Zusammenhalt ist also auch nicht etwa durch deren elektrostatische Anziehung bedingt. Die Bildung aus ihren Ionen ist demnach auch nicht als eine einfache Assoziation, wie die der oben betrachteten Molekularverbindungen, anzusehen, sondern als eine doppelte Substitution von Elektronen durch Atome.

Die abweichende Ansicht von NERNST,<sup>1</sup> daß bei den Bindungen polar sehr verschiedener Elemente eine Beteiligung von Elektronen erfolgt, weil die Produkte solcher Bindungen sich von ihren Bestandteilen auffällig stark unterscheiden, erscheint zwar möglich, aber nicht zwingend; denn es muß unter allen Umständen das Reaktionsprodukt zweier (polar) sehr verschiedener Elemente größere Unterschiede von seinen Komponenten aufweisen, als das Produkt ähnlicher Elemente, ebenso wie der Mittelwert 50 verschiedener von 0 und 100 ist, als von 49 und 51.

Hiernach sind die Affinitätskräfte, die sowohl Atome, wie Elektronen an ein Element zu fesseln vermögen, nicht notwendig elektrischer Natur; sie verhalten sich nur ähnlich, indem sie ebenfalls polar sind, wie sich in ihrem besonders selektiven Verhalten gegen die beiden Elektronen ausspricht. Die positive und negative Elektroaffinität wäre also gleichbedeutend mit einer chemischen Affinität der Atome zum + oder — Elektron.

<sup>1</sup> Siehe Vorträge und Reden, Bd. 2, (Auf. 1884), S. 275.

<sup>2</sup> Hambg. Vortrag 1901, S. 24, VANDENHOECK u. RUPRECHT, Göttingen; s. a. Theoret. Chemie, (4. Auf.), Stuttgart 1903.

Etwas anderes gestaltet sich aber die Sachlage, wenn wir statt der dualistischen Auffassung der Elektrizität die unitarische annehmen, die uns KÖNIGSBERGER aus dem HELMHOLTZschen Nachlaß überliefert hat,<sup>1</sup> und die wegen der engen Beziehung zu unserem Gegenstand hier wörtlich reproduziert werden möge. HELMHOLTZ schreibt:

„Die dualistische Theorie der Elektrizität, welche ich zunächst bei dem vorliegenden Versuch, eine mit den neueren Erfahrungen vereinbare elektrochemische Theorie aufzustellen, festgehalten habe, setzt unverkennbar eine überflüssig große Zahl von Hypothesen und hypothetischen Apparaten in Bewegung nur zu dem Zweck, eine vollkommene Analogie für die Wirkungen positiver und negativer elektrischer Wirkungen zu bewahren. Bei dem Versuch, auf diese Theorie Hypothesen über die Konstitution bestimmter chemischer Verbindungen zu bauen, gibt sich die überflüssige Zahl dieser Hypothesen zu erkennen durch die Möglichkeit, verschiedene Konstitutionsformeln herzustellen, denen keine gleiche Mannigfaltigkeit tatsächlich vorhandener Verbindungen entspricht. Es schien mir deshalb schon lange wünschenswert, den Versuch zu machen, wie weit man mit der unitarischen Hypothese gelangen kann; ein solcher Versuch ist auch schon von RICHARZ gemacht worden.

„Als Grundlagen braucht man dann folgende Annahmen:

„1. Es gibt abgegrenzte und untereinander gleiche Quanta einer Art von Elektrizität, elektrische Atome, von denen je zwei in hinreichender Ferne nach COULOMBS Gesetz abstofsend aufeinander wirken. Bezeichnen wir die Kraft, mit der jedes Paar derselben gegenseitig aufeinander wirkt, mit  $\frac{e^2}{r^2}$ .

„2. Von jeder Valenzstelle jedes Atoms eines chemischen Elements geht eine ähnliche Kraft aus, welche jede andere Valenzstelle abstößt, und zwar in hinreichender Entfernung mit der Kraft  $\frac{e^2}{4r^2}$ .

„3. Elektrische Atome dagegen und Valenzstellen ziehen sich an, jedes Paar in hinreichender Entfernung mit der Kraft  $-\frac{1}{2} \frac{e^2}{r^2}$ .

„Wenn ein elektrisches Atom zweien Valenzstellen anliegt, verschwindet in hinreichender Entfernung die Fernwirkung dieses Aggre-

<sup>1</sup> HELMHOLTZ-Biographie, Bd. 2, S. 279—282. VIEWEG, Braunschweig 1903.



gats, sowohl auf andere elektrische Atome, wie auf andere Valenzstellen.

„4. In sehr geringen Entfernungen dagegen nehmen die anziehenden Kräfte zwischen elektrischen Atomen und Valenzstellen bei wachsender Näherung schneller zu als  $\frac{e^2}{r^2}$ , und für die Valenzstellen verschiedener Elemente in verschiedenem Maße.

„In größeren Entfernungen also leistet ein elektrisches Atom, welches sich zwei beieinander liegenden Valenzstellen nähert, eine Arbeit, die für jedes solches Paar der elektrischen Potentialfunktion entspricht,  $\frac{e^2}{r}$ . Sobald sie in molekulare Entfernungen kommen, ist dagegen die geleistete Arbeit größer.

„5 Auch zwischen genäherten ponderablen Atomen werden bei großer Annäherung sehr stark zunehmende abstoßende Kräfte anzunehmen sein

„Nach diesen Voraussetzungen wird ein Körper, der in sich gleichmäßig verteilt zweimal so viel Valenzstellen als elektrische Atome enthält, nach außen hin sich elektrisch neutral verhalten, dagegen eine Art elektrischer Kräfte zeigen (wir wollen sie positiv nennen), wenn eine überschüssige Zahl elektrischer Atome, die andere Art von Kräften (negative), wenn die Zahl der Valenzstellen überwiegt. Im letzteren Fall wird er eine anziehende Fernkraft auf (elektrische<sup>1</sup>) Atome, im ersteren auf Valenzen ausüben.

„Der Überschuss der Arbeit der in molekularer Entfernung wirkenden Kräfte zwischen Valenzen und elektrischen Atomen über den Wert  $\frac{e^2}{r}$  würde sowohl mit der galvanischen Konstanten der verschiedenen Substanzen in der VOLTaschen Spannungsreihe zusammenfallen, wie mit dem Hauptteile der chemischen Verwandtschaftskraft. Diejenigen Valenzen, welche die größere Anziehung gegen die Elektrizität in molekularer Entfernung haben, werden imstande sein, andere Valenzen von geringerer Anziehung zu verdrängen, wie dies ruhig und allmählig bei den elektrolytischen Prozessen geschieht, stürmischer und unter äquivalenter Wärmeentwicklung am Orte der Umsetzung selbst in denjenigen chemischen Prozessen, die nicht durch elektrische Gegenkräfte gehemmt werden.

---

<sup>1</sup> Fehlt im Original.

„Die elektrische Bindung zweier Valenzen kann ebensogut solche von gleichartigen, wie von ungleichartigen Atomen betreffen. Dies ergibt im ersteren Falle Molekeln aus zwei Atomen bestehend, wie sie in den elementaren Gasen vorkommen, im letzteren Falle gesättigte chemische Verbindungen.

„Bei der Elektrolyse wird jedem Eintritt eines neuen elektrischen Äquivalents aus der Anode an den Elektrolyten und jedem Austritt eines solchen an die Kathode das Freiwerden zweier Valenzen an der letzteren, Bindung eben solcher an der Anode entsprechen, welche aber durch Auswechselung der Ionen längs der Stromlinien in der Flüssigkeit in bekannter Weise wieder in Bindung übergehen können.“

HELMHOLTZ nimmt also hier im Einklang mit der heutigen Elektronenforschung nur eine Art elektrischer Atome oder Elektronen an, die vermöge ihrer Anziehung an Valenzen die Träger der chemischen Bindungsfähigkeit darstellen, da elektronenfreie Atome ihre Valenzstellen gemäß seiner Annahme 2 gegenseitig abstoßen.

Ganz ähnlich faßt auch STARK<sup>1</sup> die neuesten Anschauungen der physikalischen Ionenlehre zusammen. Danach wird ein neutrales Atom als eine Verbindung eines materiellen Atoms mit einem (negativen) Elektron aufgefaßt. Wenn dies abdissoziiert, so bleibt das materielle Atom als (positives) Ion zurück, und das Elektron heftet sich mittels seiner Kraftlinien an ein anderes Atom mit stärkerer „Ionenenergie“, das dadurch zu einem negativen Ion wird. Das Elektron spielt auch hier die Rolle des Vermittlers der chemischen Bindung, indem es mit einem (größeren) Teil seiner Kraftlinien an dem Anion, mit einem anderen (kleineren) Teil am Kation haftet. Es ist also gewissermaßen die Dissoziationstension des Elektrons aus einem neutralen Atom, d. h. die Fähigkeit des Elektrons einen Teil seiner Kraftlinien aus der Anziehung eines Atoms zu lösen und der eines anderen zu bieten, was dies Zustandekommen einer chemischen Bindung ausmacht. Es ist dann gleichgültig, ob wir zwei entgegengesetzte Arten von Elektronen oder nur eine Art annehmen wollen, die Unterschiede in der Ionenenergie oder Elektroaffinität führen mit Notwendigkeit auch im zweiten Falle zu einer polar unterschiedenen Funktion der Verbindungskomponenten. Und auch die amphotere Funktion der Elemente ergibt

---

<sup>1</sup> Dissoziation und Umwandlung chemischer Atome (Braunschweig 1903), S. 3—8.

sich aus der von HELMHOLTZ nachträglich bevorzugten unitarischen Auffassung der Elektrizität: das Bindungsvermögen für das Elektron entspricht dem negativen Charakter, die Dissoziierung des Elektrons dem positiven.

Die Summe 8 unserer Normal- und Kontravalenzen erhält dann die einfache Bedeutung der Zahl, die für alle Atome die Angriffsstellen der Elektronen darstellt, und die Gruppennummer oder positive Valenz gibt an, wieviele von den 8 Angriffsstellen Elektronen halten müssen, damit der Stoff als elektroneutrales Element auftritt, die „positiven“ Elemente brauchen dazu wenig (1—3), die „negativen“ viel (5—8) Elektronen.

Unser System scheint sich danach sowohl der dualistischen, wie unitarischen Auffassung der Elektrizität ungezwungen anzupassen; es wird gewissermaßen nur der Nullpunkt verschoben, indem der elementare — Zustand im ersten Fall Fehlen beider Elektronenarten, im zweiten Bindung einer bestimmten Zahl der einzigen Art von Elektronen vorauszusetzen hat. Die Bewährung dieser Hypothesen und ein Entscheid zwischen ihnen scheint zur Zeit noch nicht möglich. Jedenfalls wird aber die Elektronenforschung bei der Lichtung des Rätsels der Valenz und des periodischen Systems, wie die Erforschung der radioaktiven Stoffe lehrt, wesentlich beteiligt sein.

*Breslau, Ostern 1904.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1904.

---