

Zum Valenzbegriff.

Von

R. ABEGG und F. W. HINRICHSSEN.

Gegen die Annahme einer konstanten Wertigkeit der Elemente ist schon vielfach als Beweis angeführt worden, daß die Valenz eine Funktion der Temperatur sei. Auch in den von Herrn BILLITZER kürzlich entwickelten Anschauungen über den Valenzbegriff¹ findet sich dieser Beweis erwähnt. Im folgenden soll aber in Kürze darauf hingewiesen werden, daß dieser Beweis bei einer strengen Unterscheidung zwischen den Begriffen Valenz und Affinität² oder dem konstanten maximalen Sättigungsvermögen und dem wechselnden in einer vorliegenden Verbindung gerade erreichten Substitutionswerte³ des betreffenden Grundstoffes nicht stichhaltig sein kann.

Man denke z. B. daran, daß bei höheren Temperaturen PCl_3 anscheinend, aus bekannten theoretischen Gründen aber niemals völlig, in PCl_3 und Cl_2 gespalten wird; hieraus müßte man nach der Anschauung, die u. a. auch von Herrn BILLITZER vertreten wird, folgern, daß hier P nur drei Valenzen besäße. Dagegen existiert bei den gleichen Bedingungen PF_5 unzersetzt und beweist somit, daß noch nach wie vor die fünf Valenzen des P bestehen.

¹ *Wiener Monatshefte* **25** (1904), 391.

² ABEGG, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 333.

³ HINRICHSSEN, „Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre“, *AHRENS Sammlung chem. u. chem.-techn. Vortr.*, Stuttgart 1902, S. 19. LOTHAR MEYER sagt: „Wie die Tragkraft eines Magneten nicht durch ein beliebiges Gewicht, das ihm zufällig anhängt, gemessen wird, sondern nur durch das Maximum, das er zu tragen vermag, so wird das Sättigungsvermögen eines Atomes nicht bestimmt durch die Anzahl von anderen Atomen, die es in irgend einer beliebigen Verbindung fesselt, sondern nur durch die größte Anzahl, die es überhaupt zu binden vermag. Moderne Theorien der Chemie. 5. Aufl. Breslau 1884, S. 341.

Die Schwächung der Valenzen durch äußere Einflüsse, wie Temperaturerhöhung oder chemische Indifferenz selbst den möglichst geeigneten Bindungsobjekten gegenüber kann natürlich soweit gehen, daß ihre Affinität nicht ausreicht, Verbindungen zu erzeugen, und daher ist unter Umständen die Ermittlung der Maximalvalenz unsicher, (z. B. He, Ne, A, X); aber daß Valenzen z. B. durch Temperaturänderung plötzlich — denn allmählich ist ja ausgeschlossen, so lange man die Atomtheorie gelten läßt — zum Vorschein kommen und verschwinden sollten, wird keinem Chemiker einleuchten wollen.

Der in einer bestimmten Verbindung gerade erreichte Substitutionswert ist nun allerdings unter anderem auch eine Funktion von Temperatur und Druck, wie zuerst VAN'T HOFF¹ ausführte und begründete und wie auch Herr BILLITZER annimmt. Damit ist aber nichts gegen eine konstante Maximalvalenz bewiesen. Denn die Erfahrung lehrt, daß die Valenz auch bei sinkender Temperatur nicht bis ins Unendliche wächst, sondern nur bis zu einer bestimmten Grenze, eben dem maximalen Sättigungsvermögen, das nach allgemeiner Auffassung für jedes Element eine konstante Größe darstellt. Unter den unzähligen Kohlenstoffverbindungen ist keine einzige bekannt, bei der wir eine höhere Wertigkeit als vier anzunehmen gezwungen wären. Und so lange letzteres nicht der Fall ist, dürfen wir von der konstanten Maximalvalenz vier des C-Atoms sprechen, um so mehr als Beziehungen zwischen den Maximalvalenzen der einzelnen Grundstoffe, wie sie im periodischen System der Elemente angedeutet sind, sicherlich vorhanden sind.²

Sobald wir von der konstanten Maximalvalenz absehen, sagt die Valenzlehre nicht mehr aus als das Gesetz der multiplen Proportionen selbst.

Wenn ferner Herr BILLITZER eine konstante Maximalvalenz nicht annehmen will, „da die Bildung der gesättigten Verbindung immer mit größter Abnahme der freien Energie erfolgen müsse“³, so ist diese mehrfach geäußerte Ansicht unhaltbar, wie in dem vorhergehenden Aufsatz näher ausgeführt wurde. Der Behauptung Herrn BILLITZERS, daß seine Valenzvorstellungen von jeder Molekular-

¹ Ansichten über organische Chemie, Braunschweig 1871, S. 3. Vergl. HINRICHSSEN, Valenzlehre, S. 17.

² ABEGG, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 330. HINRICHSSEN, Valenzlehre, S. 48: RUDOLF, „Das periodische System“, Hamburg und Leipzig 1904, S. 105.

³ l. c. S. 391.

hypothese frei seien, möchten wir entgegenhalten, daß unseres Erachtens der Valenzbegriff ohne die Atomtheorie nicht bestehen kann.

Wir wollen deshalb auch nicht auf weitere Einzelheiten seiner Überlegungen eingehen. Sobald man nämlich die scharfe Unterscheidung zwischen Valenz und Affinität, die uns nötig erscheint¹, durchführt, hat man bei BILLITZER fast durchweg seinen Begriff Valenz durch Affinität zu ersetzen, und dadurch werden so ziemlich alle Widersprüche in Übereinstimmung verwandelt.

¹ ABEGG, l. c. S. 333.

Breslau und Aachen, November 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1904.
