

Einige Bemerkungen zur Valenztheorie.

Von

R. ABEGG.

1. In meiner Abhandlung über die Valenz¹ habe ich öfters von der Elektroaffinität resp. Affinität eines Elements schlechthin gesprochen. Angesichts der Tatsache, daß man den verschiedenen Valenzstufen verschiedenwertig auftretender Ionen stark verschiedene Elektroaffinitäten zuzuschreiben hat⁽¹⁾, könnte dies unberechtigt erscheinen, und so bleibt jedenfalls zu definieren, welchen Sättigungszustand der Valenzen des Atoms man dem Vergleich zugrunde legen will:

Denkt man sich ein unverbundenes mehrwertiges Atom einer solchen Quantität eines anderen Elements gegenübergestellt, die nicht zureicht, um seine niedrigste Verbindungsstufe vollständig zu erzeugen, so entsteht die Frage, ob sich nur die erste Valenz des Atoms oder alle sofort an der Bindung beteiligen. Die Erfahrung scheint für die erste Alternative zu sprechen, denn wenn wir z. B. 1 Fe mit weniger als 2 Cl behandeln, so scheint ausschließlich FeCl_2 zu entstehen, soviel bis alles Cl aufgebraucht ist. Theoretisch muß jedoch angenommen werden,⁽²⁾ daß sich alle Valenzen des Fe-Atoms gleichzeitig, jede nach Maßgabe ihrer Stärke (Affinität), an der Konkurrenz um das Cl beteiligen, und daß daher das Cl sich zwischen den verschiedenen Valenzen ähnlich verteilt, wie eine unzureichende Menge einer Base zwischen zwei konkurrierenden Säuren, d. h. es käme ein Gleichgewicht zustande, in dem von jeder

¹ *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 367. Ich möchte bei dieser Gelegenheit im Anschluß an die erste Fußnote jener Arbeit noch heute Dr. RUDORF-London meinen Dank für viele Anregungen abstaten, was ich damals leider durch ein Versehen unterließ.

Valenzstufe endliche Mengen vorhanden sein müßten. Diese Forderung der Theorie läßt sich in der Tat mit der Erfahrung vereinigen, wenn man auf die oft erheblichen Affinitätsunterschiede Rücksicht nimmt, die zwischen den verschiedenen Valenzen bestehen; denn von diesen hängt es ab, wieviel der höheren Verbindungsstufe resp. -stufen neben der niedrigen sich bilden kann. Um unser Beispiel zahlenmäßig zu Ende zu führen, (3) haben wir nur einzusetzen, daß die Tendenzen (in elektrischem Maße bei 18° gemessen)

$$\begin{aligned} \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} &= + 0.34 - \frac{1}{2} 0.058 \log [\text{Fe}^{2+}] \text{ Volt} \\ \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} &= - 0.01 - \frac{1}{3} 0.058 \log [\text{Fe}^{3+}] \text{ Volt} \end{aligned} \quad (1)$$

betragen.

Die logarithmischen Glieder enthalten die Konzentrationen der betreffenden Valenzstufen und das Gleichgewicht erfordert, daß diese Konzentration sich derart einstellen, daß beide Tendenzen gleich werden, also:

$$0.34 - 0.029 \log \text{Fe}^{2+} = - 0.01 - 0.0195 \log \text{Fe}^{3+}$$

Danach wird:

$$\sqrt[3]{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-6} \cdot \sqrt[2]{\text{Fe}^{2+}} \quad (2)$$

Nehmen wir also die Ferrosalzkonzentration annähernd gleich 1 an, so wird danach die des Ferrisalzes = ca. 10^{-18} , also von so ungeheurer Kleinheit, daß in der Tat an eine analytische Nachweisbarkeit nicht entfernt zu denken ist. Die Theorie steht also im besten Einklang, oder, wenn man lieber will, in keinerlei Widerspruch mit der Erfahrung.

Dehnen wir die Formel (2) auf immer geringere Fe^{2+} -Konzentrationen aus, d. h. nähern wir uns dem Moment der Einwirkung der ersten Cl-Menge, die wir uns in differentialen Quantitäten hintereinander in Reaktion gesetzt denken wollen, so verschiebt sich das Verhältnis $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ gemäß folgender Tabelle, in der die Konzentrationen von Fe^{2+} willkürlich gewählt, die von Fe^{3+} hieraus nach (2) berechnet sind:

$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2}$	10^{-4}	10^{-6}	10^{-16}
$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-20}$	10^{-24}	10^{-30}	10^{-42}
$[\text{Fe}^{3+}] : [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-19}$	10^{-20}	10^{-22}	10^{-26}

Die Valenzen¹ differenzieren sich also, wie der Gang des Quotienten $[\text{Fe}^{++}]:[\text{Fe}^{\cdot}]$ lehrt, um so mehr, je geringer der Sättigungsgrad ist, und zwar allgemein, nicht nur in dem hier betrachteten Falle, in dem Sinne, das bei minimalen Sättigungsgraden die niederen Valenzstufen vor den höheren bevorzugt werden. Dies gilt nämlich auch für solche Fälle, wo, wie bei den beiden Oxydationsstufen des Cu, in dem gewöhnlichen Konzentrationsgebiet die höhere Stufe die gröfsere Bildungstendenz besitzt²; denn man sieht leicht, dafs auch hier in einem Gleichungspaar analog (1) bei abnehmenden Sättigungsgraden die Bildungstendenz der niederen Stufe mehr und mehr die Oberhand gewinnen mufs.

Andererseits folgt aus den Faktoren der log im Gleichungspaar (1), dafs ein Überwiegen der höheren Valenz ebenso allgemein eintreten mufs, wenn nur die Konzentration der entstehenden Verbindung genügend grofs wird — eine Bedingung, deren Erfüllbarkeit jedoch von den in Betracht kommenden Löslichkeitsgrenzen oder Dampfdrucken abhängt.

Die eben gemachten Überlegungen sind zahlenmäfsig natürlich nur dann anwendbar, wenn die Verbindungen in Lösung entstehen. Handelt es sich um feste Stoffe, so ist deren chemisches Potential nicht durch Konzentrationen zu definieren und man wird meist nichts quantitatives darüber aussagen können, soweit man nicht in bekannter Weise⁽⁴⁾ aus der Tension gegen andere Phasen (durch Löslichkeit, Dampfdruck, usw.) Aufschlufs gewinnen kann.

Ich habe in meiner Eingangs zitierten Arbeit (S. 336) eine Anschauung angegeben, wie man sich vom Standpunkt der Valenztheorie diese auf energetischem Wege gefolgerte Differenzierung der Valenzaffinitäten erklären kann. Ich habe auch dort bereits erwähnt, dafs man die Affinitäten aller vorhandenen Valenzen solange als gleich annehmen mufs, wie noch keine in Wirkung getreten ist.

Diese Annahme ist identisch mit der beim Kohlenstoff altbewährten und kann hier wie dort aus dem Mangel an Isomeren geschlossen werden, die aus etwaigen Wesensunterschieden der einzelnen Valenzen folgen müfsen.

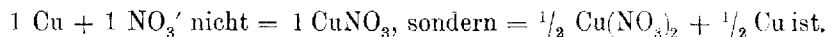
¹ Oder strenger: das Resultat ihrer Affinitäten.

² Vergl. LUTHER, *Ostw. Zeitschr.* **36** (1901), 393. Ganz analoges kommt auch bei den Kristallwasserverbindungen vor, wo z. B. die höhere Stufe $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist, wie VAN'T HOFF (s. Vorlesgn., 2. Aufl., Heft 1, S. 57 und 61) hervorgehoben und ausführlich bei den Calciumsulfathydraten wiedergefunden hat (*Ostw. Zeitschr.* **45** (1903), 257).

Dann aber ist die Tendenz oder Affinität, mit der die zuerst beanspruchte Valenz eines Atoms in Wirkung tritt und die sonach bei der Bildung der niedrigsten Verbindungsstufe zur Geltung kommt, — diese Affinitätsgröße ist nicht nur ein Charakteristikum für die betreffende Valenz, sondern für das ganze Element; als Elektroaffinität schlechthin kann also nur die bei der Bildung der niedrigsten Valenzstufe wirkende Kraft in Betracht kommen, und diese allein ist es, auf die sich meine früheren Ausführungen beziehen.

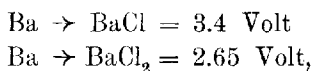
Die Affinität der höheren Valenzen, die durch die Aktion der ersten beeinflusst sind, kann offenbar die intakte Natur eines Elements nicht mehr rein zum Ausdruck bringen, denn ihre Größe ist jedenfalls durch eine Reihe neuer Faktoren, wie die Anzahl der vorhandenen Valenzen, ihre sterische Gruppierung usw. mitbestimmt.

Es bedarf nun noch der Erörterung, warum viele Atome ihre Valenzen nicht einzeln nacheinander sättigen, sondern wie bei Fe oder den alkalischen Erdmetallen, häufig gleich zwei auf einmal, so daß z. B. das Resultat der Reaktion



Man könnte daraus schließen, die beiden ersten Valenzen seien so nahe gleich stark, daß die Verteilung des Cl auf beide auch gleich wird; es ist aber theoretisch exakter, diese Fälle in dem Sinne aufzufassen, wie oben abgeleitet wurde (S. 118, Anmerkg. 2), so daß die gleichzeitige Absättigung oder scheinbare Bevorzugung der höheren Verbindungsstufe lediglich eine von der Konzentration der entstehenden Stoffe abhängige Angelegenheit wäre.

Neuerdings sind in der Tat mehrfach Verbindungen dargestellt worden, die beweisen, daß in diesen Fällen eine Abstufung schon der ersten Valenzaffinitäten vorhanden ist¹. Sogar quantitativ ist dieser Nachweis soeben HABER und TOŁŁOCZKO(5) geglückt, die folgende Affinitäten messen konnten:



Zahlen, die übrigens für hohe Temperaturen (ca. 600°) und solche Konzentrationsverhältnisse gelten, wie sie in wasserfreiem festen BaCl₂

¹ BORCHERS und STOCKEM haben die Existenz von CaCl und SrCl nachgewiesen; s. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 758. 759.

herrschen, die also auf die (wegen ihrer Höhe natürlich nicht direkt meßbaren) Potentiale gegen wässrige Lösungen nicht direkt übertragbar sind, wenn auch der Wert $Ba \rightarrow BaCl_2$ mit dem von WILSMORE⁽⁶⁾ berechneten 2.8 Volt recht nahe übereinstimmt.

Ganz analog würde dann auch die allgemeine Erfahrung zu deuten sein, daß man Verbindungen eines mehrwertigen Atoms von einer bestimmten Wertigkeitsstufe oft nicht erhalten kann, also etwa Verbindungen, wie CH_3 ⁽⁷⁾ oder $FeCl$. Das hier vorhandene Überwiegen der Bildungstendenz höherer Valenzstufen könnte sehr wohl bei anderen Konzentrations- und Temperaturbedingungen aufhören und müßte jedenfalls bei beginnender Aktion der betr. Valenz in den normalen Fall übergehen, wo die niedrigeren Verbindungsstufen vor den höheren bevorzugt sind.

Was meine Ansichten über die amphoter-polare Natur der Valenzen betrifft, so sei es mir zum Schluß gestattet, auf einige unabhängige Bestätigungen von physikalischer Seite hinzuweisen:

Zunächst gelangt J. J. THOMSON in seinem Buche „Electricity and Matter“⁽⁸⁾ zu Auffassungen über die polare Natur der Valenz, die sich mit den meinigen fast völlig decken.

Ferner findet DRUDE⁽⁹⁾ in dem Zusammenhange von optischen Eigenschaften und Elektronenbindung der Elemente völlig übereinstimmend mit mir die Notwendigkeit, einerseits für sie mehr Valenzen anzunehmen, als dies bisher geschah, andererseits, diesen Valenzen polare Verschiedenheit zuzuschreiben.

Man trifft mehrfach auf die Bemerkung, daß ein Element um so basischer fungiere, je höherwertig es auftritt.⁽¹⁰⁾ Das ist in solcher Allgemeinheit nicht zutreffend; denn man braucht nur an das Mangan zu denken, dessen niedere Valenzstufe stark positiv (basisch) fungiert, während die höheren offenbar wesentlich schwächer positiv werden und als sechs- und siebenwertige Stufe nur in Säuren¹ vorkommen. Auch das zwei- und vierwertige Blei oder das ein- und dreiwertige Thallium usw. sprechen gegen die genannte Ansicht.

Die meist herangezogenen Belege sind wohl der vierwertige Sauerstoff, das hochwertige Jod in den Jodoniumbasen, der Ammonium-Stickstoff, der Schwefel in den Sulfinbasen.

¹ Damit ist nicht etwa gesagt, daß hier Mn eine negative Rolle spiele sondern es ist (s. meine zitierte Abhdlg., S. 364) dem mit ihm in den Anhydriden MnO_3 resp. Mn_2O_7 gebundenen O gegenüber noch immer positiv, wenn es auch im Neutralteil des komplexen Oxysäureanions zur Bindung des Einzelions O'' seine negativen Valenzen betätigen muß.

Alle diese sind aber typisch negative Elemente, d. h. solche, die nach meinen Ausführungen in maximo nur wenige negative Valenzen besitzen. Höhere Verbindungsstufen können hier nur dadurch auftreten, daß diese Elemente eben nicht ihre negativen („Normal“-), sondern ihre zahlreicheren positiven („Kontra“-) Valenzen betätigen und dadurch eo ipso basisch oder, exakter gesprochen, positiv fungieren. Das hiermit zu erwartende Gegenstück würden typisch positive Elemente sein, die bei Betätigung von mehr als ihren (positiven) Normalvalenzen mittels ihrer Kontravalenzen negativ fungieren sollten. Die Schwäche der negativen Kontravalenzen (die S. 342 ff. meiner Abhandlung begründet ist) verhindert es offenbar, daß eine solche Symmetrie des Elementensystems auftritt. Immerhin ist die zitierte Regel, wie man sieht, in völliger Übereinstimmung mit meinem System polarer Valenzen.

Citate.

1. ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 476. 482 ff.
2. Siehe meine oben zitierte Abhdlg. S. 336 Anm.
3. Vergl. ABEGG, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9** (1903), 569.
4. Vergl. z. B. BODLÄNDER, *Ostw. Zeitschr.* **27** (1898), 56.
5. HABER und TOLLOECKO, *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 427.
6. WILSMORE, *Ostw. Zeitschr.* **35** (1900), 318.
7. Vergl. HINRICHSSEN, *Lieb. Ann.* **336** (1904), 179. BILLITZER, *Wien. Akad. Ber.* **113** (1904), Abt. II b, S. 391—419.
8. ARCHIBALD CONSTABLE u. Co., Westminster 1904, S. 128 ff.; inzwischen auch deutscherschienen in der Sammlung „Wissenschaft“ Heft 3 bei FR. VIEWEG & SOHN, Braunschweig 1904, S. 79 ff.
9. *Drudes Ann.* **14** (1904), 719 ff.
10. BLOMSTRAND, *Chemie d. Jetztzeit*, S. 217; vergl. auch HINRICHSSEN, Zitat 7.

Breslau, 1. November 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1904.
