

Werk

Titel: Die neueren Forschungen der Valenzlehre

Autor: Kauffmann, Hugo

Ort: Berlin

Jahr: 1917

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0005|log26

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Herausgegeben von

Dr. Arnold Berliner und Prof. Dr. August Pütter

Fünfter Jahrgang.

12. Januar 1917.

Heft 2.

Die neueren Forschungen der Valenzlehre.

Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann, Stuttgart.

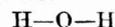
Während ursprünglich die Valenzlehre den einzigen Zweck verfolgte, die Verkettung der Atome und den Aufbau der Moleküle verständlich zu machen, sind ihr in neuerer Zeit noch viele andere und wichtigere Aufgaben erwachsen, deren gemeinsames letztes Ziel darin besteht, die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Eigenschaften der Stoffe tiefer zu erfassen. Die Forschung dehnt sich nicht nur auf die chemischen, sondern mit gleicher Zuversicht auf die physikalischen Eigenschaften aus und wird wesentlich durch die Tatsache gefördert, daß zwischen beiden Arten von Eigenschaften häufig Parallelen oder sonstige Zusammenhänge unverkennbar zutage treten.

Der Boden, in dem die Valenzlehre wurzelt, ist die Atomtheorie, die dank der Fortschritte auf dem Gebiet der Kolloidchemie und der radioaktiven Erscheinungen heute als gesicherter und völlig fester Untergrund zu gelten hat. Die Hauptwurzeln der Valenzlehre sind die *Isomerieerscheinungen*, also die Beobachtungen, daß Stoffe trotz völlig gleicher qualitativer und quantitativer chemischer Zusammensetzung dennoch durchaus voneinander verschieden und mit ganz anderen Eigenschaften ausgestattet sein können. Im Rahmen der Atomtheorie führt dieser Nachweis zu der Vorstellung, daß die Atome eines Moleküls sich nicht regellos zu einem bunt durcheinander gewürfelten Haufen zusammenfinden, sondern sich geordnet und in bestimmter Reihenfolge aneinanderlagern. Der Bau des Moleküls, also die Anordnung der Atome im Molekül, entscheidet über die Eigenschaften eines Stoffes, und jede Abänderung des Baues hat eine Abänderung der Eigenschaften, d. h. eine Umwandlung in einen anderen Stoff zur Folge. Die Valenzlehre gibt uns die Mittel an die Hand, in das Gefüge dieses Baues einzudringen und sogar eine Zeichnung von ihm zu entwerfen.

In ihrer primitivsten Form bedient sich dazu die Valenzlehre eines sehr grobsinnlichen Hilfsmittels, das wenig wissenschaftlich, dafür aber recht anschaulich ist. Die als Kugeln gedachten Atome werden als mit Häkchen oder einer ähnlichen Vorrichtung versehen angenommen, und die Aneinanderreihung der Atome erfolgt dann in der Weise, daß immer ein Häkchen des einen Atoms in nur ein einziges Häkchen eines anderen Atoms sich einhängt. Man hat diese Vorstellung sogar durch Modelle versinnlicht, nur hat man an Stelle

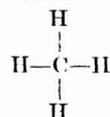
des Häkchens andere Einrichtungen angebracht. So wurden z. B. Löcher in die das Atom darstellende Holzkugel eingebohrt und zur Verkettung Stäbchen mit dem einen Ende in ein Loch der einen und mit dem anderen Ende in ein Loch der anderen Atomkugel hineingesteckt.

Jedes Loch ist ein Sinnbild dessen, was der Chemiker *Valenz* nennt, und ein hineingestecktes Stäbchen ein Sinnbild dessen, was er als eine *Bindung* bezeichnet. Die Anordnung der Atome im Molekül wird Struktur oder Konstitution genannt, und die chemischen Strukturformeln enthalten außer den üblichen Symbolen der chemischen Elemente noch Striche zwischen diesen Symbolen; diese Striche bedeuten Bindungen zwischen den betreffenden Atomen. Die Strukturformel des Wassers ist:



und drückt aus, daß an ein Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatome gekettet sind. Das Modell des Sauerstoffatoms ist eine Kugel mit zwei Löchern: das des Wasserstoffes eine Kugel mit nur einem Loch, und jedem Strich der Strukturformel entspricht im Modell ein Stäbchen.

Ein charakteristischer Zug des Modells ist die Beschränkung auf eine bestimmte Anzahl von Häkchen oder Löchern auf jeder Kugel. Dies hat einen tieferen chemischen Sinn; die Atome von jedem Element haben nämlich nur eine bestimmte Anzahl von Valenzen. Die Wasserstoffatome sind einwertig, d. h. sie haben nur eine einzige Valenz; die Sauerstoffatome sind zweiwertig, haben also zwei Valenzen; die Stickstoffatome sind dreiwertig, und die Kohlenstoffatome sind vierwertig. Die Stammsubstanz aller organischen Stoffe, das Methan, hat die Formel CH_4 , welche sich in die Strukturformel:

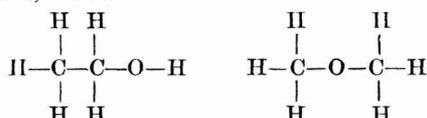


auflöst.

Das wahre Wesen der Valenz und die wirkliche Natur des atomverkettenden Mechanismus wird selbstverständlich weder durch die Modelle noch durch die Strukturformeln aufgeklärt. Man kann die Strukturformeln mit den Landkarten vergleichen, die gewiß über die Lage der Gebirge, Gewässer und Ortschaften vorzügliche Auskunft geben, aber nicht dazu berufen und auch nicht dazu imstande sind, Einblick in die gestaltenden physischen und wirtschaftlichen Faktoren zu verschaffen. In gleicher Weise sind auch die Strukturformeln des Chemikers ein ausgezeichnetes

kaum entbehrlicher Führer durch das Labyrinth der Tatsachen, und darum war und ist eine der wichtigsten Aufgaben der chemischen Forschung, für jeden Stoff die zugehörige Strukturformel festzustellen. Ist sie bekannt, dann vermag der Geübte aus ihr das chemische Verhalten und viele Eigenschaften des Stoffes, den sie darstellt, leicht abzulesen.

Die erste und stets zuverlässige Richtschnur bei der Aufstellung von Strukturformeln ist die Isomerie, und darin, daß die Anzahl der nach den Verkettungsregeln konstruierbaren Strukturformeln völlig übereinstimmt mit der Anzahl der chemisch herstellbaren, isomeren Stoffe, liegt das sichere, experimentelle Fundament der Valenzlehre und die Gewähr für die Brauchbarkeit derselben. Nach den Verkettungsregeln können wir z. B. für die Formel C_2H_6O zwei Strukturen ableiten, nämlich:



Mehr sind nicht denkbar, und in der Tat sind nur zwei Stoffe von der Zusammensetzung C_2H_6O bekannt; der eine ist der gewöhnliche Alkohol, der andere der Methyläther; die nähere chemische Untersuchung weist dem ersteren das erste Bild, dem letzteren das zweite Bild als Strukturformel zu. Sind die Moleküle größer, enthalten sie also mehr Atome, dann wird die Mannigfaltigkeit der Verkettungen reicher und bunter, und die Anzahl konstruierbarer Strukturformeln geht in die Hunderte, Tausende und weiter; aber selbst auch dann noch können wir jedem Stoff seine Strukturformel zuweisen.

Damit sind die Grundgedanken ausgesprochen, welche sich im Laufe der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts aus den von *Frankland* und von *Kekulé*, den eigentlichen Begründern der Valenzlehre, gewonnenen Gesichtspunkten entwickelt haben. Diese Gedanken haben der chemischen Forschung glänzende Dienste geleistet und bewähren sich, vornehmlich auf dem Gebiete der organischen Chemie, mit jedem Tag aufs neue. Man hat aber dennoch und zwar schon frühzeitig Tatsachen bemerkt, die mit den Grundgedanken sich kaum vertragen und aufs bestimmteste dartun, daß die Verkettungsregeln noch nicht den wahren Kern enthalten. Der rein formale Gedankengang reicht zur Erfassung aller Tatsachen lange nicht aus und ist durch eine allgemeinere Theorie, in welcher natürlich auch Platz für die Verkettungsregeln ist, zu ersetzen. Jenen Teil der Valenzlehre, der sich mit den rein formalen Regeln begnügen kann, habe ich¹⁾ *formale Valenzlehre* genannt, jenen anderen, der die Schwierigkeiten zu ergründen und die Anschau-

ungen auszugestalten sucht, *allgemeine Valenzlehre*.

Ein mißlicher Punkt für die formale Valenzlehre war von Anfang an die Frage nach der Natur der sog. *Molekülverbindungen*. Man versteht darunter Stoffe, welche durch mehr oder weniger lockere Aneinanderlagerung von Molekülen zweier oder mehrerer anderer Stoffe entstehen. Die bekanntesten Beispiele sind die kristallwasserhaltigen Salze, deren Zustandekommen auf einer Verbindung der eigentlichen Salzmküle mit Wassermolekülen beruht. Von welcher Art sind die verbindenden Kräfte? Da jedes Atom seine Valenzen gegen irgend einen Gegenpart des gleichen Moleküls betätigt, so sind nirgendwo am Molekül Valenzen verfügbar, die gegen ein Atom irgend eines anderen Moleküls wirken könnten. Aneinanderheftung ganzer geschlossener Moleküle wäre hiernach mit Hilfe von Valenzen undenkbar, und so hat man den Ausweg ersonnen, daß Kräfte ganz anderen Ursprungs diese Aneinanderheftung bewerkstelligten. Der Übelstand war nur der, daß sich chemisch keinerlei Merkmal feststellen ließ, welches eine Unterscheidung dieser Kräfte von den anderen, von den Valenzen ausgehenden, ermöglichte.

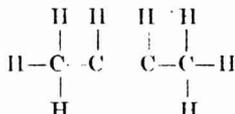
Der Fortschritt auf diesem Gebiete wurde angebahnt durch die Untersuchungen von *Alfred Werner*¹⁾, welcher die Annahme machte und an komplexen Salzen ausbaute, daß ein Atom außer seinen *Hauptvalenzen*, die zur Verkettung von Atomen dienen, auch noch *Nebenvalenzen* entfaltet, die zur Anheftung ganzer Moleküle führen. In den kristallwasserhaltigen Salzen sind sonach die Wassermoleküle durch Nebenvalenzen an die Salzmküle gekettet. Die Ausgestaltung der Anschauungen vollzog sich hauptsächlich an den Molekülverbindungen der Kobalt-, Chrom- und anderen ähnlichen Metallsalzen und vertiefte die Strukturtheorie nach einer neuen Richtung hin. In diesen Verbindungen spielt das Metallatom die Rolle eines Zentralatoms, um das herum sich Zonen ausbilden. Die erste Zone umschließt eine bestimmte Anzahl von Atomen, Atomgruppen oder sogar ganzer Moleküle, welche alle vom Zentralatom je nachdem durch Haupt- oder durch Nebenvalenzen festgehalten und als ihm koordiniert bezeichnet werden. Die zweite, zugleich äußere Zone umfaßt, ebenfalls durch Valenzen gebunden, jene Atome oder Atomgruppen, welche den Stoff zum Salz machen; im Sinne der Theorie der elektrolytischen Dissoziation sind diese nur locker verkettet und vermögen sich als Ion vom übrigen Rest, der dann das entgegengesetzt elektrische Ion bildet, loszutrennen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Struktur der inneren Zone, denn gerade hierüber ließen sich die für das ganze Lehrgebäude wichtigsten Erfahrungen sammeln. Die in dieser Zone befindlichen Atome, Atomgruppen

¹⁾ Die Valenzlehre (Stuttgart, Verlag v. Ferd. Enke, 1911).

¹⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie (Die Wissenschaft, Band 8, Braunschweig, Verlag v. Friedr. Vieweg & Sohn, 1913).

oder Moleküle sind meistens in der Sechszahl vorhanden und dann auf die Ecken eines um das Zentralatom gedachten Oktaeders verteilt. Diese Gruppierung läßt gewisse Isomerieverhältnisse voraussehen, namentlich das Auftreten von Stoffen, die die Polarisationssebene des Lichtes zu drehen vermögen. Mit der im Jahre 1911 geglückten Auffindung solcher Substanzen, an deren Existenz man sonst niemals gedacht hätte, hat Werner seiner Koordinationstheorie einen festen, dauerhaften Stützpunkt errungen.

Ein anderer heikler Punkt der formalen Valenzlehre ist die *Doppelbindung*. Man versteht darunter eine Verkettungsweise, bei welcher sich ein Atom mittelst zweier Valenzen an zwei Valenzen eines anderen Atoms knüpft. Schon im Modell verrät eine solche Verkettungsweise eine hervorspringende Besonderheit, denn nun führen von der einen zur anderen Kugel zwei Stäbchen, und das ist nur dann möglich, wenn diese bogenförmig gekrümmt verlaufen. Um mit den gleichen Stäbchen das eine Mal eine einfache, das andere Mal eine doppelte und schließlich auch eine dreifache Bindung darstellen zu können, müssen sie daher aus biegsamem Material gemacht sein. Die Strukturformeln bringen Doppelbindungen durch ein Paar paralleler Striche zum Ausdruck, z. B. beim Butylen in folgender Weise:

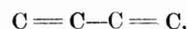


Da die normalen Verkettungsverhältnisse an dem Orte der Doppelbindung gestört sind, gebrauchen manche Chemiker die allerdings schlecht gewählte Bezeichnung „Lückenbindung“ und wollen damit der wörtlichen Auslegung der Benennung Doppelbindung ausweichen.

Die erste Schwierigkeit, die der Begriff der Doppelbindung mit sich bringt, liegt in dem Nichtzutreffen der Erwartung, daß die Verdopplung des verkettenden Mechanismus eine Verstärkung der verkettenden Kräfte bedeute. Gerade das Gegenteil tritt ein, denn eben die Doppelbindung ist der Ort, wo das Molekül am wenigsten widerstandsfähig ist und von anderen Stoffen zuerst und am leichtesten angegriffen wird. Die Doppelbindung ist leicht sprengbar, viel leichter als eine einfache. Der Doppelstrich einer Strukturformel gibt also keineswegs den Ort einer besonders festen Bindung, sondern umgekehrt die Stelle besonders reaktionsfähiger Atome an. Auch in rein physikalischer Hinsicht heben sich die Doppelbindungen eigenartig ab; auf organischem Gebiet ist durch zahlreiche Untersuchungen festgestellt, daß sie vor allem spezifische optische Effekte ausüben. Sie steigern das Lichtbrechungsvermögen und begünstigen das Auftreten von Farbe; Wirkungen, die mit einer Verschiebung des ultravioletten Absorptionsspektrums von kürzeren nach längeren Wellen zusammenhängen. Die Erkennt-

nis, daß derartige Wirkungen vorzugsweise von Doppelbindungen ausgehen, wurde beim Nachforschen nach Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Eigenschaften die Triebfeder, das Studium ganz besonders auf Stoffe mit Doppelbindungen zu konzentrieren.

Weitere Schwierigkeiten machen sich bemerkbar, wenn man tiefer in chemische Einzelheiten eindringt. Enthält ein Molekül mehrere Doppelbindungen, so bewahrt jede selbständig ihren Charakter und kann bei Reaktionen einzeln angegriffen werden. Die Selbständigkeit besteht aber nur dann, wenn sie nicht nahe beieinander liegen. Befinden sie sich an benachbarten Atomen, sind sie einander *konjugiert*, wie dies z. B. bei nachstehender Kohlenstoffkette der Fall ist:



so stellen sich neuartige Verhältnisse ein. Die Reaktionsfähigkeit häuft sich an den beiden äußeren Atomen des Systems konjugierter Doppelbindungen in erhöhtem Maße an, während sie an den beiden inneren stark herabsinkt. In konjugierten Systemen büßt die einzelne Doppelbindung ihre Selbständigkeit ein, um zusammen mit den anderen ein neues Gebilde von anderem Charakter hervorzubringen. Und wieder laufen die physikalischen den chemischen Eigenschaften parallel; das Lichtbrechungsvermögen ist bei Stoffen mit solchem konjugierten System abnorm hoch gesteigert und das Auftreten von Farbe außerordentlich häufig. In letzterem Sinne wirkt hauptsächlich folgende gekreuzte Anordnung von drei Doppelbindungen:



Aus diesen und vielen anderen Tatsachen geht eindringlich hervor, daß den Doppelbindungen durchaus keine nebensächliche Rolle beschieden, daß ihnen vielmehr die größte Bedeutung beizumessen ist. Um sie unserem Vorstellungsvermögen verständlicher zu machen, hat Johannes Thiele¹⁾ die Anschauung entwickelt, daß die Valenz teilbar sei, und daß bei Doppelbindungen sie nicht voll zu Verkettungszwecken verbraucht werde, so daß Teile von ihr frei und *unabgesättigt* übrig bleiben. Dies führt für eine Kohlenstoffdoppelbindung zum folgenden Schema:



in welchem der Doppelstrich den zur Verkettung benötigten Betrag der Valenz darstellt, während die punktierten Linien den freien, überschüssigen, als *Partialvalenz* bezeichneten Anteil versinnlichen. In diesen unabgesättigten Partialvalenzen ist die Ursache der großen Reaktionsfähigkeit zu erblicken; sie suchen sich gegen irgendwelche

¹⁾ Annalen der Chemie 306, 87 (1899).

andere Valenzen zu betätigen, und da sie hierzu in eigenen Molekül keinen Genossen finden, so treten sie mit anderen, an sie herangebrachten Molekülen, die ebenfalls solche Valenzreste beherbergen, in Wechselwirkung. Sind zwei Doppelbindungen einander konjugiert, so können sich die Partialvalenzen der beiden inneren Atome, weil sie nicht den gleichen Doppelbindungen angehören, gegeneinander ausgleichen, wodurch man zu dem Bild:



gelangt, in welchem dieser innere Ausgleich zum Unterschied von normalen Valenzbetätigungen durch eine gebogene Linie angezeichnet ist. Die Partialvalenzen der beiden äußeren Atome bleiben nach wie vor frei, und so erklärt sich, daß nur noch an den Enden Reaktionsfähigkeit besteht.

Der große Fortschritt der Thieleschen Anschauungen liegt in der Annahme einer *Teilbarkeit der Valenz*. Diese Teilbarkeit bedeutet allerdings einen Bruch mit den herkömmlichen Vorstellungen und ist auch in den Modellen nicht vorgesehen. Überlegt man sich jedoch die Sachlage genauer und vorurteilslos, so findet man, daß gerade umgekehrt die Teilbarkeit der Valenz das Natürlichere und Gegebene ist und daß die stillschweigend eingeführte, frühere Voraussetzung unteilbarer Valenzen eine zwar bequeme, aber unbeweisbare Hypothese darstellt, mit der man sich selbst das weitere Vordringen erschwerte und versperrte. Die nächste Aufgabe ist also die, die Folgen dieser Hypothese wieder auszumerzen, und das kann nur so geschehen, daß man nochmals bei den Anfangsgründen der Valenzlehre Einkehr hält. Dies ist der Weg, den ich selbst beschritten habe, und der eine Reihe von Beziehungen und Gesetzmäßigkeiten aufdeckte, an denen man sonst achtlos vorüberging.

Die Rücksichtnahme auf die Teilbarkeit der Valenz verlangt eine Ausgestaltung der chemischen Zeichensprache. Die Bindungen sind in den verbesserten chemischen Formeln nicht mehr durch einzelne Striche, sondern durch von mir¹⁾ so benannte *Valenzlinien* wiederzugeben, durch Linienbündel, die ähnlich den zwischen elektrischen Ladungen sich hinziehenden Kraftlinien von dem einen zum andern Atom hinüberführen. In den reaktionsfähigen Stoffen erstreckt sich das von Valenzlinien erfüllte *Valenzfeld* weit in den umgebenden Raum hinein; die Valenzlinien besitzen in diesem Fall eine starke *Streuung*. In den reaktionsträgen Stoffen hingegen schnürt sich das Valenzfeld eng zusammen und schmiegen sich die Valenzlinien so dicht aneinander, daß der ganze von ihnen erfüllte Raum beinahe auf eine einzige Linie zusammenschrumpft. In diesem Fall genügt es, anstatt der Vielheit von Valenzlinien diese eine einzige Linie anzuzeichnen, und mit dieser Linie kommen wir wieder auf den Strich

zurück, der in den herkömmlichen Strukturformeln Bindungen versinnlicht. Damit tritt uns die Einseitigkeit der formalen Valenzlehre klar vor Augen. Sie hat ihre Grundvorstellungen abgeleitet an dem Kohlenstoffskelett der Paraffine, also an reaktionsträgen Stoffen, und war daher auch berechtigt, Bindungen graphisch durch einzelne Striche wiederzugeben. Sie war hierzu aber nur so lange berechtigt, als es sich um reaktionsträge Stoffe handelt; mit der Ausdehnung der Vorstellung auf reaktionsfähige Stoffe beginnt der Irrtum. Überall, wo wir leicht reagierende Doppelbindungen oder andere Atomgruppen haben, besteht ein räumlich ausgedehntes Valenzfeld und ist nicht ein einzelner Strich, sondern das ganze System der Valenzlinien einzuzeichnen. Daß bei gegenseitiger Überlagerung mehrerer solcher Valenzfelder eine Verschiebung und Umgruppierung der Valenzlinien eintritt, läßt sich aus Analogie mit elektrischen Kraftlinien, übrigens auch aus anderen Gründen, schließen, und somit ist die große Wirkung, die benachbarte Doppelbindungen konjugierter Systeme aufeinander ausüben, leicht verständlich.

Mit der Beseitigung des Irrtums, dem die formale Valenzlehre unterlegen war, bricht sich die Erkenntnis Bahn, daß die Teilbarkeit der Valenz viel verbreiteter ist, als man je hat vermuten können. Wo wir es mit reaktionsfähigen Stoffen zu tun haben, spielt sie herein. Ihr eigentliches Feld ist zunächst auf dem Gebiete der Elektrolyte, also der Säuren, Basen und Salze zu suchen. Das Wasserstoffatom der Säuren ist nicht durch eine einfache Bindung an dieses oder jenes Atom des übrigen Säurerestes geknüpft; seine Valenz sendet Valenzlinien aus, die sich in mehreren Bündeln anordnen, von welchen jedes zu einem anderen Atom hinläuft. Stellt man der Einfachheit halber jedes der Bündel durch eine punktierte Linie dar, so erhält man beispielsweise für die Salpetersäure folgendes Bild:



Verursacht wird diese Teilung der Wasserstoffvalenz durch die Sauerstoffatome, welche sie ihm aufzwingen. Sie ist das ausschlaggebende Moment für die Säurenatur des Stoffes, d. h. für die Möglichkeit der elektrolytischen Dissoziation. Fehlt diese Teilung und ist das Wasserstoffatom durch ein nichtstreuendes schmales Valenzfeld verkettet, wie dies z. B. bei den Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe der Fall ist, dann unterzieht es sich keiner elektrolytischen Dissoziation, und die Substanz ist weit entfernt, eine Säure zu sein.

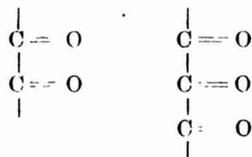
Im weiteren Verfolg solcher Anschauungen fallen uns neue Ergebnisse von allgemeiner Bedeutung zu. Werners Haupt- und Nebenvalenzen erfahren eine tiefere Deutung. Daß zwischen beiden Valenzarten kein prinzipieller Unterschied

¹⁾ Die Valenzlehre, Seite 334.

besteht, und daß selbst deren Definition kein strenges Auseinanderhalten verbürgt, läßt sich leicht beweisen. Dadurch wird scheinbar eine große Schwierigkeit heraufbeschworen, die aber sofort verschwindet, sobald man die Sachlage vom Gesichtspunkt der Teilbarkeit der Valenz aus beurteilt. Die Nebervalenz ist nichts anderes als ein abgesplitteter Teil der Hauptvalenz, und wenn die Zersplitterung der letzteren sehr weit geht, dann ist sie eben ganz in Nebervalenzen aufgegangen. Weil die Nebervalenz als Splitter sich nur mit wenig Valenzlinien betätigen kann, vermag sie in Molekülverbindungen auch nur lockere Verkettungen zuwege zu bringen.

Ein anderes wichtiges Ergebnis habe ich als (*Gesetz der Dezentralisation chemischer Funktionen formuliert.*¹⁾ Dieses Gesetz spricht aus, daß eine chemische Funktion nicht dadurch sich verstärkt, daß sie sich, wie man früher glaubte, auf eine bestimmte Stelle des Moleküls konzentriert, sondern dadurch, daß sie sich zerstückelt auf möglichst viele Orte ausbreitet. Schon das oben angegebene Beispiel der Salpetersäure ist ein Beleg hierfür. Die sauren Funktionen haben ihren Ursprung im Sauerstoff; dadurch, daß nicht nur ein einziges, sondern gleichzeitig alle drei Sauerstoffatome durch ihre Funktion auf den Wasserstoff wirken, wird der Stoff zur Säure. Man darf sich aber dieses nicht so vorstellen, daß die saure Funktion lediglich verdreifacht wäre, weil drei Sauerstoffatome anwesend sind. Wie die Verteilung der Valenzlinien anzeigt, wird die auf den Wasserstoff ausgeübte Wirkung eines schon vorhandenen Sauerstoffatoms durch jedes neu hinzutretende *vermindert*, weil jedes der letzteren Valenzlinien des Wasserstoffs auf sich selbst ablenkt. Je mehr Sauerstoffatome hinzutreten, desto stärker ist die Verzettelung der Funktion, desto mehr erstarkt aber die Säure.

Auch auf ganz anderem Gebiete bewährt sich das Gesetz. Das Karbonyl CO ist ein Chromophor, der Stoffen, in deren Molekül er sich findet, im allgemeinen noch keine im Sichtbaren gelegene Absorption, also noch keine Farbe verleiht. Wird dem Chromophor noch ein zweiter hinzugesellt, so sind die Stoffe farbig; kommt gar noch ein dritter hinzu, so ist die Farbe sehr intensiv. In den Gruppen:



ist durch die Angliederung des weiteren Chromophors eine Dezentralisation der chromophoren Funktionen eingetreten und hierdurch die Farbe verstärkt worden. Daß keine Summation statt-

findet, ergibt sich daraus, daß bei Kombinationen wie:



obgleich der Chromophor mehrfach vorhanden ist, die typische Verstärkung ausbleibt. Als Grund ist der Umstand anzusehen, daß die Verkettung nicht durch eine die Dezentralisation ermöglichende Konjugation stattfindet.

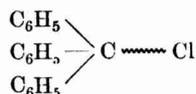
Der merkwürdige Einfluß der Dezentralisation, der viele teils schon alte Erfahrungen nun in ganz neuem Lichte erscheinen läßt, bliebe unverständlich, wollte man zu seiner graphischen Darstellung sich nicht der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz bedienen. Überall, wo er hereinspielt, bestehen Valenzzersplitterungen. Solche Zersplitterungen sind der Ausdruck einerseits der chemischen, andererseits der optischen Eigenschaften, und daher muß notgedrungen zwischen den beiden ein inniger Zusammenhang herrschen, denn andernfalls vermöchte nicht ein und dieselbe graphische Formel von beiden Rechenschaft abzulegen. Diese Beziehungen sind in reichem Maße vorhanden und auch leicht nachzuweisen, nur darf man sie sich nicht, irregeleitet von den herkömmlichen Strukturformeln, wegtäuschen lassen. Sie treten am offenkundigsten auf dem Gebiet der Farbstoffe entgegen, wo man, wenn auch nur rein empirisch, über die Bedeutung der basischen oder sauren Natur für die Farbentstehung schon seit langem unterrichtet ist. Aber erst in neuerer Zeit hat man sich an die Ergründung des tieferen Sinnes dieser Bedeutung herangewagt, und hauptsächlich *Baeyers* Arbeiten über die Halochromie sind es, welche klar erweisen, daß mit hergebrachten Anschauungen nicht weiterzukommen ist. Zwar behelfen sich manche Forscher mit der Annahme von Umlagerungen; sie verschieben damit nur das Problem, ohne zu seiner Lösung etwas beizutragen.

Bayer hat gemeinsam mit *Villiger* die auffällige Tatsache verfolgt, daß das Triphenylkarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{OH}$, obwohl es ein völlig farblos, durchaus nicht basischer Alkohol ist, mit starken Säuren sich zu stark farbigen Stoffen verbindet, die ausgesprochene Salze sind. Sie bezeichnen diese Art von Salzbildung, welche nicht einmal so selten ist, als *Halochromie*¹⁾. Aus den Untersuchungen schält sich klar die Ansicht heraus, daß mit dem Übergang aus dem Zustand der Farblosigkeit in den der Farbigkeit plötzlich der ganze chemische Charakter der Substanz eine völlige Umwälzung erleidet. So kann je nach den Versuchsbedingungen das Chlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ des Triphenylkarbinols bald als farblose und nicht salzartige Verbindung, bald als gelbes bis rotbraunes Salz existieren, dessen Salznatur einwandfrei auf mehreren Wegen nachgewiesen ist, Während für den farblosen Zustand die landläufigen Anschauungen genügen, versagt für den

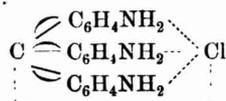
¹⁾ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 46, 3801 (1913).

¹⁾ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 35, 1190 (1902).

farbigen jede hergebrachte Vorstellung. *Baeyer* entwickelt daher eine neue Ansicht und nimmt an, daß der Zentralkohlenstoff, um welchen sich die drei Phenylgruppen C_6H_5 scharen, bei der Hervorrufung der Farbe basische Eigenschaften gewinne, und daß seine gegen das Chlor oder einen anderen Säurerest sich betätigende Valenz dabei ähnliche Funktionen übernehme wie die basische Valenz des Stickstoffs in den Ammoniumsalzen. Er nennt die so veränderte Valenz des Zentralkohlenstoffs *Karboniumvalenz*¹⁾ und formuliert die farbigen Salze, indem er die Betätigung dieser basischen Valenz durch eine geschlängelte Linie darstellt, in folgender Weise:



Hiernach läge der Sitz der basischen Funktion ganz allein nur im Zentralkohlenstoff. Man kann aber unschwer feststellen, daß die drei Phenylgruppen und ebenso eventuell in sie eingeführte Substituenten gleichfalls von großem, die Substituenten unter Umständen sogar von überwiegender Einfluß auf die Fähigkeit zur Halochromie sind. Damit ist die Dezentralisation der basischen Funktion erkannt und eine Formulierung mit Hilfe der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz in die Wege geleitet. Die geschlängelte Linie kann, wie ich gemeinsam mit *Felix Kieser* bewies²⁾, durch Bündel von Valenzlinien ersetzt werden; als Beispiel für die Valenzverteilung sei das Fuchsin, der bekannteste Farbstoff aus der Triphenylkarbinolreihe, gewählt:



Die eine einzige sich betätigende Valenz des Chlors ist im Farbstoff den punktierten Linien entsprechend in mehrere Teile zersplittert und dank dieser Zersplitterung hat die Substanz Salzcharakter. Aber auch die Valenz des Zentralkohlenstoffatoms ist zersplittert, und beide Zersplittierungen sind von einander nicht unabhängig. Die Abhängigkeit ist experimentell verfolgbare, denn die Zersplitterung der Valenz des Zentralkohlenstoffs ist der graphische Ausdruck für die Lichtabsorption, also für die chemische Ursache der Farbe. Solche Formeln mit Valenzzersplitterungen weisen uns also die Bahn, auf welcher wir uns Einblick in die Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften verschaffen können.

Mit diesen Fragen schneidet man zugleich eine andere an, die stets ein wunder Punkt der formalen Valenzlehre gewesen ist, nämlich das Pro-

blem der *abnormen Valenzstufen*. Dieses Problem bestand schon lange in der anorganischen Chemie und ist nun auch in der organischen aufgetaucht. Der Kohlenstoff ist in zahllosen Verbindungen stets nur vierwertig, ausnahmsweise auch zweiwertig, was aber keine unerklärliche Störung ist. *Gomberg* entdeckte im *Triphenylmethyl* $(C_6H_5)_3C$ einen Kohlenwasserstoff, in welchem der *Kohlenstoff*, nämlich das Zentralkohlenstoffatom, *dreiwertig* ist, und für diese Ausnahme findet sich in der formalen Valenzlehre keine Erklärung. Schöne Erfolge auf dem Gebiete des dreiwertigen Kohlenstoffs waren insbesondere *Wilhelm Schlenk* beschieden. Die hierher gehörigen Substanzen sind durch das Vorhandensein von Farbe ausgezeichnet, und damit erfahren wir, daß in den Molekülen hohe Valenzzersplitterungen bestehen. Der Kohlenstoff ist, wie ich darlegte, nur scheinbar dreiwertig; die vierte, scheinbar verlorene Valenz unterliegt, wie in den halochromen Salzen des Triphenylkarbinols, einer hochgradigen Zersplitterung, nur daß sich hier die einzelnen Splitter im organischen Rest selbst gegeneinander ausgleichen. Daß sich zu letzterer Aufgabe ganz besonders die Phenyl- oder sonstige ähnliche Reste eignen, hängt mit der besonderen Natur dieser Gruppen zusammen, welche bekanntlich in der Benzolreihe wieder ein Problem für sich selbst bieten. Bestätigt wird diese Auffassung durch *Wielands* Entdeckung von aromatischen Verbindungen des Stickstoffs, in welchen sich dieses Element mit der abnormen Valenzzahl zwei betätigt.

Zum Schlusse sei noch kurz auf die Erklärungen der Natur der Valenz eingegangen. Daß die Valenz auf elektrischen Eigenschaften der Atome beruhe, ist eine schon frühzeitig ausgesprochene Ansicht, die dann mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation festeren Fuß gefaßt hat. Die nächstliegende Vorstellung, wonach die beiden Valenzen aneinandergeschalteter Atome entgegengesetzte elektrische Ladungen seien, welche sich gegenseitig anziehen und so den Zusammenhalt bewirken, hat sich aber garnicht bewährt. Nach dieser Vorstellung befände sich auf der einen Seite einer Bindung eine positive, auf der anderen Seite eine negative Ladung, und die Bindung selbst hätte so einen polaren Charakter. Im Gebiet der organischen Chemie ist von einem dergleichen polaren Charakter nichts zu bemerken, und bei seiner Annahme verwickelt man sich in unentrinnbare Widersprüche. Mit der Entwicklung der modernen Elektronentheorie ist auch hier eine gewisse Klärung eingetreten. Alles, was die Lehre von der Valenzzersplitterung darlegt, findet seine einfache Deutung, wenn wir die *Elektronen* als verkettenden Mechanismus betrachten. Das, was wir als Valenz bezeichnen, sind positiv elektrische Stellen der Atome, die alle, weil sie ja gleichnamig geladen sind, einander abstoßen würden; schieben sich Elektronen, die negativ geladen sind, dazwischen, so haben

¹⁾ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 38, 571 (1905).

²⁾ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 46, 3788 (1913).