



Die Bodenkunde auf chemisch-physikalischer Grundlage

Fleischer, Moritz

Berlin, 1922

§ 9. Valenz oder Wertigkeit der Elemente; gesättigte und ungesättigte Verbindungen, Radikale

[urn:nbn:de:hbz:466:1-78696](#)

weil das Chlor eine stärkere Verwandtschaft zum Wasserstoff hat als dieser zum Schwefel. (Weiteres über die Wechselzersetzung s. u. § 19.)

§ 9.

Valenz oder Wertigkeit der Elemente; gesättigte und ungesättigte Verbindungen, Radikale. Wir haben vorhin gesehen, daß ein Atom Calcium mit einem Atom Sauerstoff zu *einem* Molekul Calciumoxyd (CaO), ein Atom Kohlenstoff hingegen mit *zwei* Atomen Sauerstoff zu einem Molekul Kohlendioxyd (CO_2) sich vereinigen kann. Das Kohlenstoffatom besitzt mithin ein größeres Bindungsvermögen als das Calciumatom. Auch bei den Atomen anderer Elemente findet man eine verschieden große Atombindekraft. Am deutlichsten spricht sich das in ihrem Verhalten gegen die Wasserstoffatome aus. So vereinigt sich

ein Atom *Chlor* mit *einem* Atom Wasserstoff zu einem Molekul Chlorwasserstoff $\text{Cl} + \text{H} = \text{HCl}$,

ein Atom *Sauerstoff* mit *zwei* Atomen Wasserstoff zu einem Molekul Wasser $\text{O} + 2 \text{H} = \text{H}_2\text{O}$,

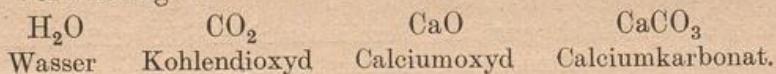
ein Atom *Stickstoff* mit *drei* Atomen Wasserstoff zu einem Molekul Ammoniak $\text{N} + 3 \text{H} = \text{H}_3\text{N}$,

ein Atom *Kohlenstoff* mit *vier* Atomen Wasserstoff zu einem Molekul Methan („Sumpfgas“) $\text{C} + 4 \text{H} = \text{CH}_4$.

Ein Chloratom besitzt mithin die gleiche Bindekraft wie ein Wasserstoffatom. Bezeichnet man das Wasserstoffatom als „*einwertig*“, so ist auch das Chloratom einwertig. Das Sauerstoffatom besitzt die doppelte Bindekraft oder „*Wertigkeit*“ wie das Chlor- und das Wasserstoffatom, es ist *zweiwertig*, der Stickstoff ist *drei-*, der Kohlenstoff *vierwertig*. Ein Fluoratom besitzt die gleiche Wertigkeit wie ein Chloratom. Das Element *Schwefel*, das mit dem Wasserstoff eine Verbindung von der Zusammensetzung H_2S (Schwefelwasserstoff) eingeht, ist dem Sauerstoff „*gleichwertig*“ oder „*äquivalent*“, der *Phosphor* ist dem Stickstoff, das Element *Silicium* dem Kohlenstoff äquivalent; denn der erstere vereinigt sich mit 3 Atomen Wasserstoff zu Phosphorwasserstoff (PH_3), das letztere mit 4 Atomen Wasserstoff zu Siliciumwasserstoff (SiH_4).

Die verschiedene Wertigkeit der Elemente bezeichnet man auch durch den Ausdruck: Der Wasserstoff besitzt eine, der Sauerstoff zwei, der Stickstoff drei usw. *Verwandschaftseinheiten* oder *Valenzen*.

„*Gesättigt*“ nennt man eine Verbindung, wenn sämtliche Valenzen eines Bestandteiles durch die Valenzen der übrigen Bestandteile in Anspruch genommen, „*gebunden*“, „*gesättigt*“ werden. Gesättigt sind z. B. folgende Verbindungen:



Im *Wasser* werden die beiden Valenzen des zweiwertigen Sauerstoffatoms durch die 2 Valenzen der beiden einwertigen Wasserstoffatome, im *Kohlendioxyd* die 4 Valenzen des Kohlenstoffatoms durch die 4 der beiden Sauerstoffatome gesättigt. Im *Calciumoxyd* binden die 2 Valenzen des zweiwertigen Calciums die 2 des Sauerstoffatoms, im *Calciumkarbonat* die 6 Valenzen der 3 zweiwertigen Sauerstoffatome die (im ganzen) 6 Valenzen des zweiwertigen Calcium- und des vierwertigen Kohlenstoffatoms.

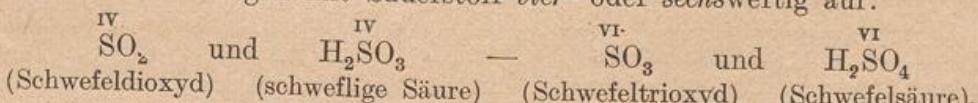
Die Verbindungen bleiben gesättigt, wenn einzelne ihrer Bestandteile durch *gleichwertige* Körper vertreten werden, wenn z. B.

- im *Wassermolekül* an die Stelle des Sauerstoffs das gleichwertige Schwefelatom tritt: H_2S (Wasserstoffsulfid oder Schwefelwasserstoff);
- im *Kohlendioxyd* der Kohlenstoff durch das gleichwertige Silicium ersetzt („substituiert“) wird: SiO_2 (Siliciumdioxyd oder Kieselerde);
- im *Calciumoxyd* das Calcium durch das gleichfalls zweiwertige Magnesium, oder der Sauerstoff durch Schwefel vertreten wird: MgO (Magnesiumoxyd oder Magnesia), CaS (Calciumsulfid oder Schwefelcalcium) oder endlich
- im *Calciumkarbonat* an die Stelle des einen zweiwertigen Calciumatoms zwei einwertige Kaliumatome oder ein Kaliumatom und ein Wasserstoffatom treten: K_2CO_3 (Kaliumkarbonat oder kohlensaures Kalium), $KHCO_3$ (saures Kaliumkarbonat oder doppelkohlensaures Kalium).

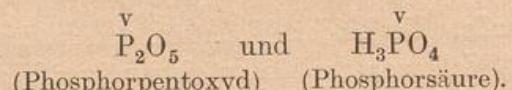
Ein Atom des einwertigen Elementes Chlor kann wohl mit einem Atom des einwertigen Natriums eine gesättigte Verbindung schließen: $NaCl$ (Natriumchlorid oder „Kochsalz“), dagegen wird ein Atom der zweiwertigen Elemente Calcium, Magnesium erst durch zwei Atome Chlor gesättigt: $CaCl_2$, $MgCl_2$ (Calciumchlorid, Magnesiumchlorid).

Die Lehre von der Wertigkeit (Valenzlehre) beruht nicht wie die Lehre von der konstanten Zusammensetzung der chemischen Verbindungen auf einem klar erkannten Naturgesetz, sondern nur auf einer Annahme (Hypothese, die in sehr vielen Fällen eine befriedigende Erklärung für die Bindungsart der verschiedenen Atome bringt.

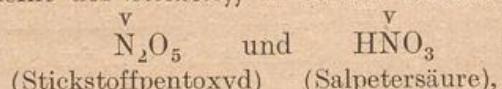
Gewisse Verbindungen zwingen uns aber zu der Folgerung, daß die Wertigkeit keine Grundeigenschaft der Elemente ist, daß sie vielmehr unter verschiedenen Verhältnissen verschieden sein kann. So tritt z. B. der Schwefel in seiner Verbindung mit Wasserstoff *zweiwertig*: H_2S , in seinen Verbindungen mit Sauerstoff *vier-* oder *sechswertig* auf:



Dem Phosphoratom muß man nach seiner Wasserstoffverbindung (PH_3) *drei* Valenzen zuerkennen. In seinen Sauerstoffverbindungen besitzt es dagegen *fünf* Valenzen:



Ebenso erscheint der *Stickstoff* in seinen Sauerstoffverbindungen:

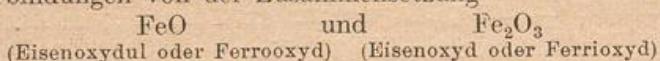


aber auch in gewissen Wasserstoffverbindungen nicht als drei-, sondern als ^Vfünfwertig, z. B. im Salmiak: $\text{NH}_4\overset{\text{V}}{\text{Cl}}$.

In der Übersichtstabelle über die Elemente (S. 11) ist die Wertigkeit oder die Zahl der Valenzen aufgeführt, die den verschiedenen Elementen zugeschrieben wird ¹⁾.

Werden den Molekülen einer gesättigten Verbindung Atome entzogen, so bleiben gewöhnlich ²⁾ ungesättigte Atomgruppen oder „Reste“ zurück, die nur ausnahmsweise im freien Zustande bestehen, dagegen in chemischen Verbindungen die Stelle von Elementen vertreten können. Solche ungesättigten Atomgruppen nennt man *Radikale*. Denkt man sich z. B. aus der gesättigten Verbindung Wasser: H_2O ein Wasserstoffatom herausgenommen, so bleibt ein Rest oder ein Radikal OH zurück, das eine freie

¹⁾ Nicht selten kann man die Annahme eines Wechsels der Wertigkeit durch die Anschauung vermeiden, daß ein Teil der Valenzen eines Atoms dazu diene, ein anderes gleichartiges Atom an sich zuketten. Manche Beobachtungen lassen z. B. darauf schließen, daß das Eisen unter gewöhnlichen Verhältnissen ^{IV} stets vierwertig ist (z. B. die Verbindung Eisenbisulfid $[\text{FeS}_2]$). Nun kennt man aber Eisenverbindungen von der Zusammensetzung



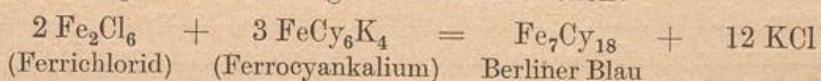
Nach der ersten scheint das Eisen als *zweiwertiges*, in der zweiten als *dreiwertiges* Element aufzutreten. Man kann sich aber auch denken, daß in beiden Verbindungen das Eisen vierwertig ist, daß aber auch das Ferrooxyd-Molekül in Wirklichkeit 2 Eisenatome, also die Zusammensetzung Fe_2O_2 besitzt, und daß dann beim Ferrooxyd zwei, beim Ferrioxyd eine Valenz dazu verwendet wird, das andere Eisenatom an sich zu binden. Dann bleiben von den beiden Eisenatomen des Eisenoxyduls vier, von denen des Eisenoxyds sechs Valenzen übrig, die im ersten Falle durch die vier, im anderen durch die sechs Valenzen der vorhandenen Sauerstoffatome ausgeglichen werden. Übrigens unterscheidet man gewöhnlich zwischen zweiwertigem und dreiwertigem Eisen und bezeichnet die Verbindungen des zweiwertigen Eisens als *Ferro-*, die des dreiwertigen als *Ferri-*verbindungen.

²⁾ Nicht immer. So kann die gesättigte Verbindung Calciumsulfat CaSO_4 durch Entziehung des Sauerstoffs („Reduktion“) in die gleichfalls gesättigte Verbindung Calciumsulfid CaS übergehen. Im Calciumsulfat werden die 8 Valenzen der 4 Sauerstoffatome durch die (im ganzen) 8 Valenzen des Calciumatoms und des hier sechswertigen Schwefelatoms ausgeglichen. Im Calciumsulfid tritt der Schwefel zweiwertig auf und bildet mithin mit dem gleichfalls zweiwertigen Calcium eine gesättigte Verbindung.

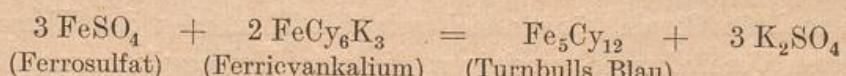
Valenz enthält und Hydroxyl genannt wird. Das Radikal Hydroxyl findet sich in einer großen Zahl von Verbindungen wieder. Im „Ätzkali“ ist es an ein Atom Kalium gebunden: KOH, das zweiwertige Calciumatom vereinigt sich mit zwei Hydroxylgruppen zu Ätzkalk = Ca(OH)₂ oder CaO₂H₂.

Auch die Gruppe NH₄, die im Salmiak (s. o.) mit einem Atom Chlor verbunden ist, kann man als ein einwertiges Radikal ansehen. (Seine 4 Wasserstoffatome binden nur 4 Valenzen des in diesem Falle fünfwertigen Stickstoffatoms). Es wird *Ammonium* genannt und bildet einen Bestandteil zahlreicher Verbindungen (z. B. des Ammoniumsulfates [NH₄]₂SO₄^{IV}), die große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Kalium- und Natriumverbindungen aufweisen¹⁾.

Ein anderes, in zahlreichen Verbindungen auftretendes, gleichfalls einwertiges Radikal ist das Cyan CN, auch durch das Symbol Cy gekennzeichnet. Es ist ein Bestandteil der äußerst giftigen Verbindungen Cyanwasserstoff (HCy) oder „Blausäure“ und Cyankalium (KCy). Ferner kommt es in zwei für die Erkennung von Eisenverbindungen wichtigen Salzen, dem Ferrocyanikalium (gelbes Blutlaugensalz) FeCy₆K₄ und dem Ferricyanikalium („rotes Blutlaugensalz“) FeCy₆K₃ vor. Das Ferrocyanikalium gibt mit Ferrisalzen eine tiefblau gefärbte Verbindung („Berliner Blau“), das Ferricyanikalium mit Ferrooverbindungen eine gleichfalls blaue Verbindung, genannt „Turnbulls Blau“. Beides äußerst empfindliche Reaktionen auf Eisenoxyd- und Eisenoxydulverbindungen. Sie lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



und



Das Cyan verbindet sich mit Schwefel zu einem gleichfalls einwertigen Radikal dem Schwefelcyan oder Rhödan SCy. Dieses kann sich mit Wasserstoff und mit Metallen oder metallähnlichen Radikalen zu Rhodanverbindungen vereinigen (CySH, CySK, CySNH₄ usw.).

Die Rhodanverbindungen geben mit Ferrisalzen eine blutrote Färbung²⁾.

§ 10.

Oxydation, Oxyde, Hydroxyde, Säuren, Basen, Salze. Fast alle in der Bodenkunde zu besprechenden zusammengesetzten Körper gehören einer der folgenden Gruppen an: *Oxyde, Basen, Säuren, Salze*.

¹⁾ Von den Ammoniumverbindungen wird unten die Rede sein (§ 32).

²⁾ Gleichfalls sehr empfindliche Reaktion.