

23.04.2014

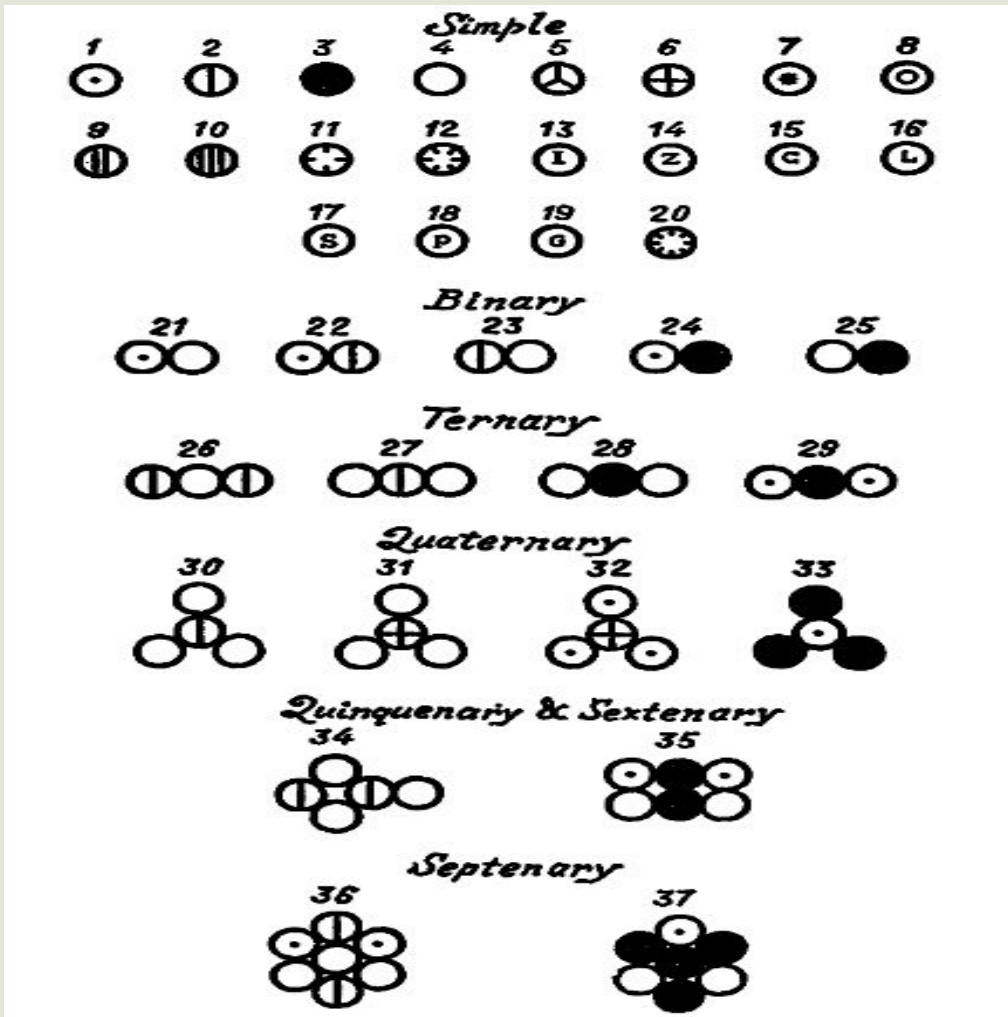
Возникновение и развитие понятия «валентность» в период с 1850 по 1865 гг.

Презентацию подготовили
студентки 1 курса 8 группы
Беларусского государственного
университета

Григорьевская Анна и Герасимчик

Формирование понятия и теории валентности

Корни понятия валентности, несомненно, уже есть в атомистике Дальтона, синтезировавшей эмпирические представления о простых кратных отношениях, паях, или эквивалентах, с теоретическими представлениями об атомном строении индивидуальных веществ. Предпосылки понятия валентности можно видеть также и в некоторых работах Авогадро, опубликованных в



Понятие «эквивалентность»

- Уильямсон - термин «основность» - количественная характеристика сродства атомов и радикалов.
- Франкланд – термин «соединительная сила».
- Купер – термин «степень сродства» - обозначение количества сродства, которым наделен атом того или иного элемента и за счет которого происходит образование соединений.
- Одлинг – «монад», «диад», «триад».

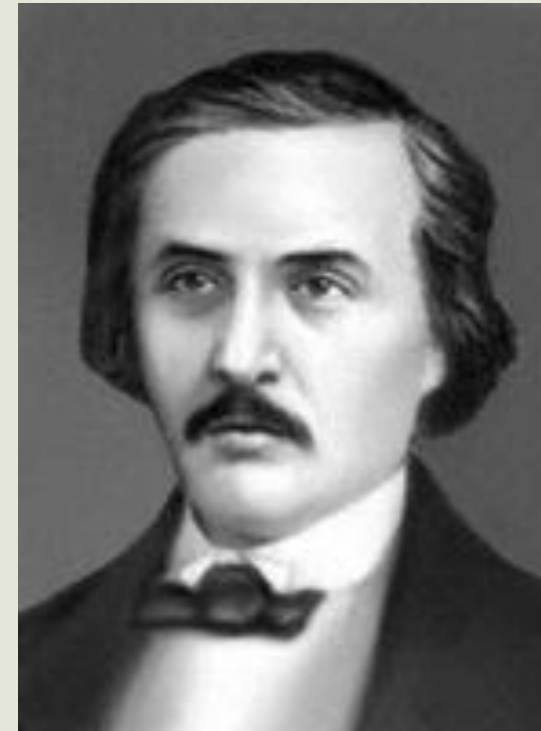
1858 г. - термин
«ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ»

»
«Атом водорода обладает
единицей эквивалентности
, атом висмута – тремя
эквивалентностями».
(Одлинг)

Жерар и Лоран

(эквивалентность галогенов, эквивалентность S, O, Se, Te)

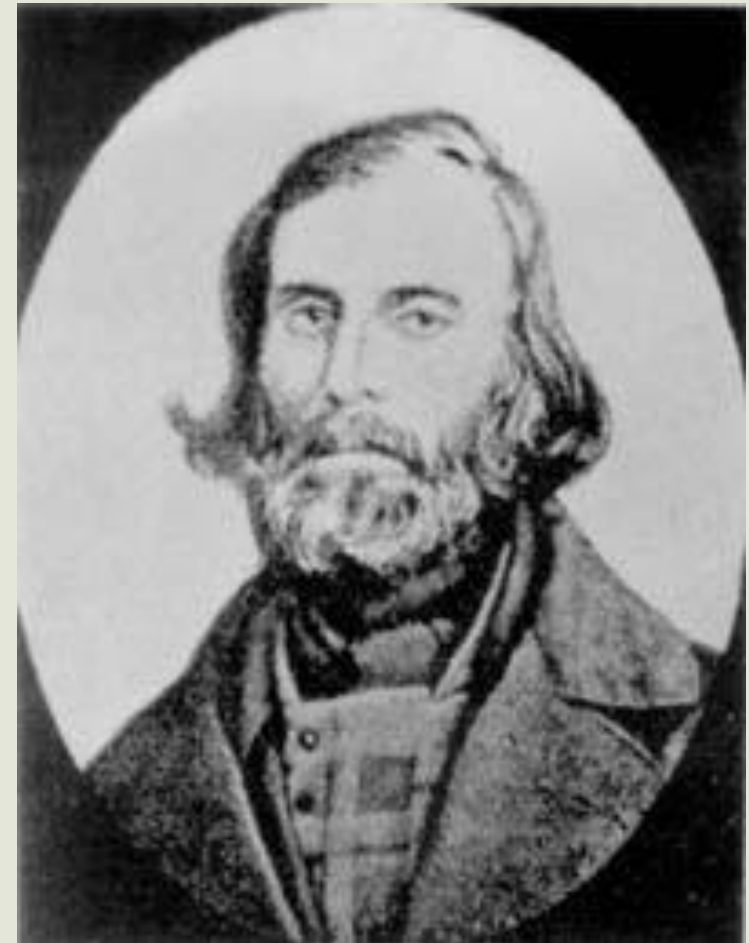
- Жерар – теория типов – 1852 г. – 3 типа элементов: H_2 , H_2O , NH_3 .
- Атом каждого элемента из группы кислорода является эквивалентом двух атомов водорода или двух атомов галогена.
- Унитарная теория: молекула – неделимая система атомов.



Жерар и Лоран

(эквивалентность галогенов, эквивалентность S, O, Se, Te)

Лоран осуществил хлорирование этилена и других углеводородов и пришел к выводу о сохранении химического строения соединений в реакциях замещения водорода хлором. Согласно полученным Лораном данным, не только галогены, но и сложные группы способны замещать водород углеводородов. Это положение стало частью более общей «теории ядер», впервые сформулированной Лораном в 1836.



Жерар и Лоран

(эквивалентность галогенов, эквивалентность S, O, Se, Te)

- По мнению Лорана, органические вещества получаются из основных «радикалов» (ядер), содержащих атомы углерода и водорода в простых атомных отношениях путем замещения водорода другими элементами или атомными группами. Все производные радикалы одного основного радикала должны иметь такое же число атомов, как и основной радикал, и принадлежать к одному и тому же типу (ряду).
- В своей «теории ядер» Лоран впервые высказал мысль, что все органические соединения сводимы к углеводородам, и исходя из этого предложил систему классификации органических веществ, происходящих из «типовых» углеводородов путем замещения или присоединения других атомов или молекул.

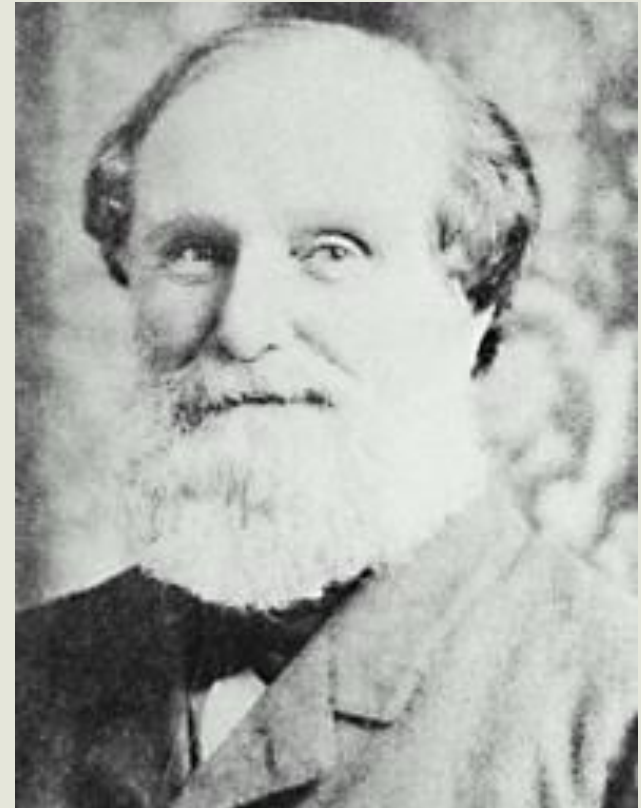
1850 г. - Уильямсон

- В 1850 г. Уильямсон подтвердил идею, что этиловый спирт и диэтиловый эфир являются продуктами замещения воды так же, как и KOH и K_2O , исходя из своих опытных данных. Таким образом, он подтвердил эквивалентность радикалов C_2H_5 , CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ и др. одному атому водорода, т. е. он установил связь между эквивалентностью атомов и радикалов.
- В 1851 — 1852 Уильямсон и Жерар пришли к идее о многоатомных радикалах, эквивалентных двум или трем атомам водорода, и к идее об удвоенных типах.



1854 – Одлинг – понятие «атомность»

- В 1851-1852 гг., исследуя различные неорганические и органические соединения, отметил, что атомы элементов обладают определенной "емкостью" и могут "удерживать" около себя разное количество атомов других элементов или радикалов (групп атомов). Это свойство получило название "атомности элементов". **Под атомностью подразумевали** число атомов или радикалов, которые может удерживать данный элемент. То есть Одлинг пришел к идее о существовании «многоатомных элементов», которые он изображал химическими символами с соответствующим числом штрихов вверху справа: H', O'', K' и др.

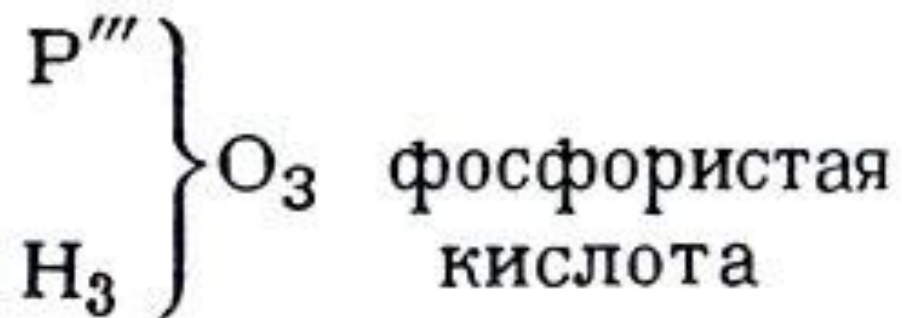
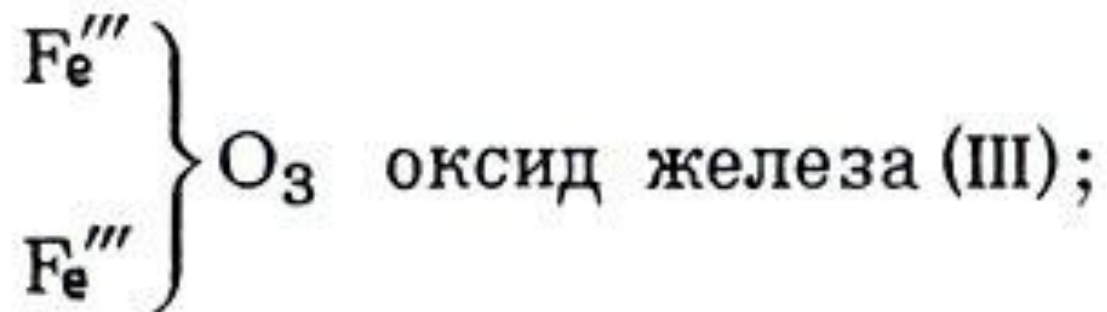


Одлинг группировал элементы в соответствии с их атомностью.

ЕСТЕСТВЕННАЯ ГРУППИРОВКА ЭЛЕМЕНТОВ ОДЛИНГА

I	F	19	—	Cl	35,5	Br	80	Y	127	—	—
II	O	16	—	S	32	Se	79,2	Te	128	—	—
III	N	14	—	P	31	As	75	Sb	120	—	Be ²⁰⁰
IV	B	14,5	Si	28,5	Ti	48,4	—	Sn	117,8	—	—
V	Li	6,5	Na	23	K	39	—	—	—	—	—
VI	Ca	20	Sr	43,8	Ba	68,5	—	—	—	—	—
VII	Mg	12,2	Zn	32,5	Cd	55,5	—	—	—	—	—
VIII	G	4,7	Y	32	Tb	59,6	Yc	46	—	—	—
IX	Al	13,7	Mn	276	Zr	33,6	—	—	Ur	60	—
X	Cr	26,3	²⁶ Y	68,5	Co	29,5	Cu	34,6	—	—	—
XI	Mo	46	²⁸ Y	68,5	Ni	23,3	—	—	—	—	—
XII	Hg	100	Pb	106,6	Ag	108	—	—	—	—	—
XIII	Pd	53,2	Pt	98,6	—	—	Au	196,6	—	—	—

Так Одлинг предложил записывать химические
вещества



Франкланд – «соединительная сила» - 1852

Г.

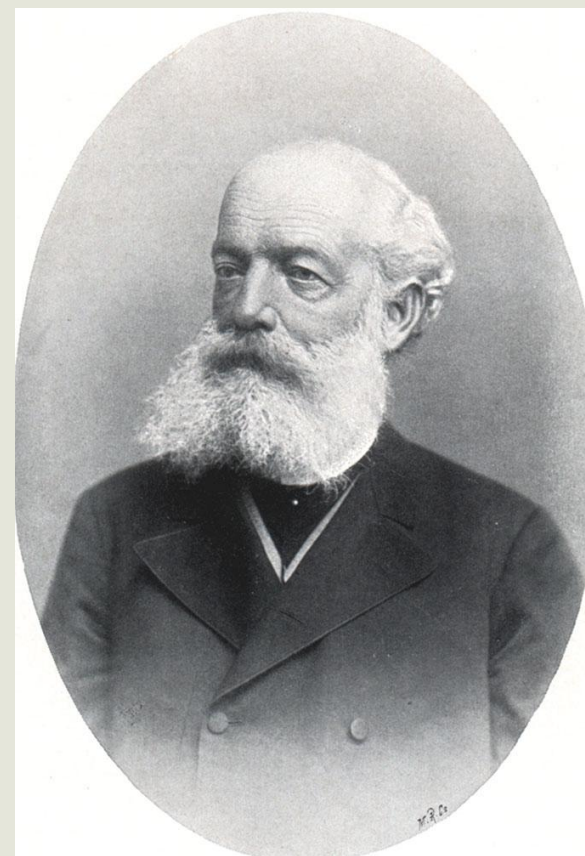


- Английский химик. Проводил исследования по общей и органической химии.
- В 1852 г. предложил понятие «соединительной силы», явившееся предшественником понятия о валентности.
- У одного элемента могут быть различные «соединительные силы».
- Ошибся, что O, H и Cl имеют одинаковую валентность.

Кекуле – 1854 г.

- основность (атомность) как единица сродства

- "Относительно веществ, содержащих несколько атомов углерода, нужно принять, что атомы других элементов задерживаются в органическом соединении за счет сродства (валентности) углерода; сами углеродные атомы также соединяются друг с другом, причем часть сродства (валентности) одного углеродного атома насыщается таким же количеством сродства (валентности) другого углеродного атома".



Кекуле – 1854 г.

- 4 типа элементов

Кекуле раскрывает теоретический смысл трех типов элементов Жерара:

- 1). Одноосновные (одноатомные (I)) – H, Cl, Br, K.
- 2). Двухосновные (двухатомные (II)) – O, S.
- 3). Трехосновные (трехатомные (III)) – N, P, As.

Особое внимание уделяет углероду. Доказывает его четырехосновность, таким образом выделяя четвертый тип элементов:

- 4). Четырехосновные (четыреатомные (IV)) – C.

Кекуле – 1854 г. - четырехатомность углерода

- Установил четырехвалентность углерода.
- Предположил структурную формулу бензола.
- На основе теории типов Жерара сформулировал первоначальные положения теории валентностей.
- В 1854 г. приходит к мнению, опровергающему эквивалентность хлора и кислорода, как считал Франкланд.

Купер



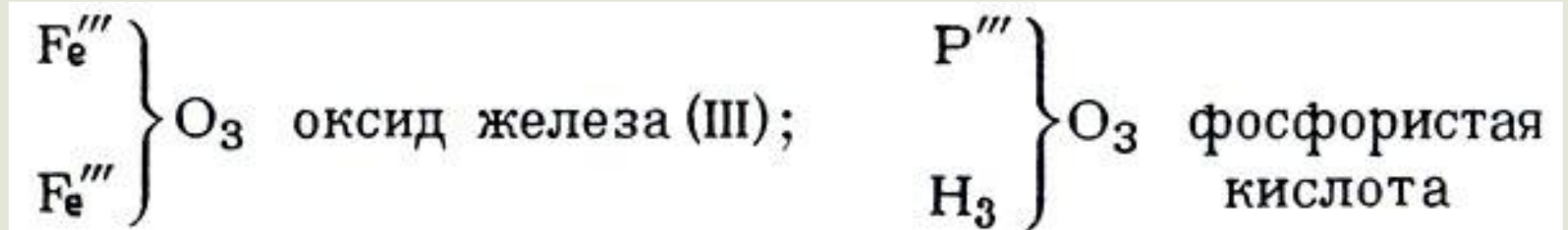
- Доказал, что порядок связи атомов в молекуле может определять его химические свойства.
- Предложил гетероциклические формулы
- В своих формулах использовал между атомами пунктирные линии или же тире, которые по внешнему виду похожи на стиль более поздних формул.
- В 1858 г. появилась его работа "О новой химической теории", в которой была высказана идея о том, что элементы могут обладать переменной валентностью. Так, углерод по отношению к кислороду может быть двух- и четырехвалентным, образуя соответственно оксиды CO и CO_2 . В целом же он признавал, что валентность - "фундаментальное свойство" элементов, определяющее их "химический характер".

Возникновение термина «валентность» - 1867г.

Валентность (соврем.) — способность атомов химических элементов образовывать определённое число химических связей с атомами других элементов.

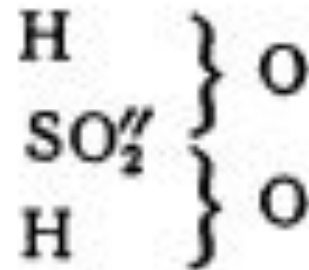
Термин "валентность" образован от латинского *valentia*-сила, впервые его употребил в 1867 г. немецкий химик Кекуле.

Развитие графического изображения валентности и химической связи



Одлин
Г

Кекуле



уже в 1857—1858 гг. Кекуле начал применять в преподавании свои графические модели, где уже четко отражено отличие между валентностью и химической связью *. Например, метилцианид он изображал

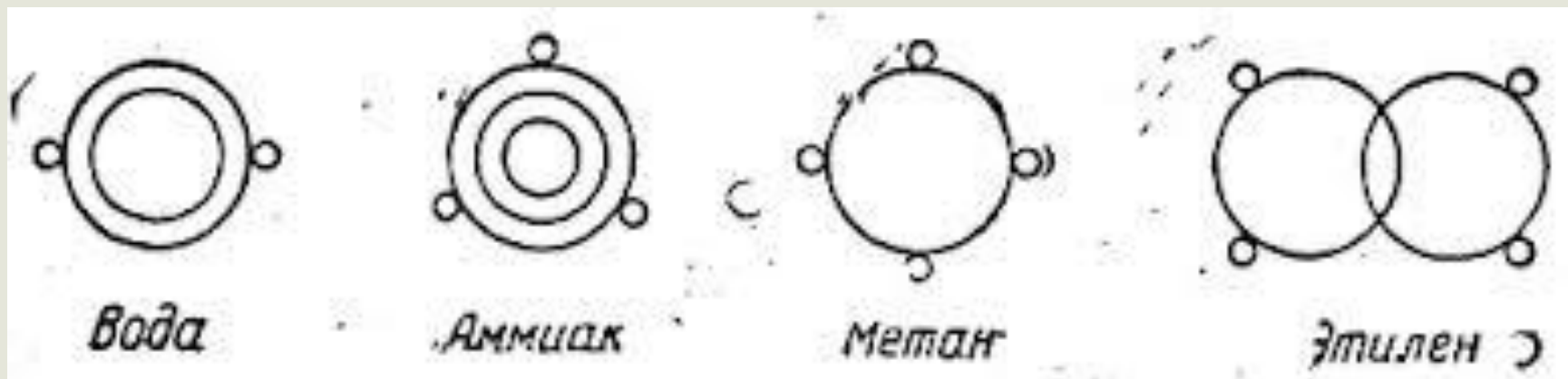


Валентность атома соответствовала объему фигуры (числу слитых между собой шариков), а химическая связь — прилеганию атомов. Эти модели выражали определенные научные представления:

- 1) атомы остаются неизменными после образования молекулы;
- 2) валентность атомов постоянна;
- 3) все единицы валентности атомов одинаковы;
- 4) при образовании химического соединения используются все единицы валентности;
- 5) прилегание атомов, образующих связи, носило условный характер, не соответствовало никакому реальному, физическому представлению (по мнению Кекуле);
- 6) формулы эти (независимо от желания автора) все же выражали определенное распределение химических связей между атомами.

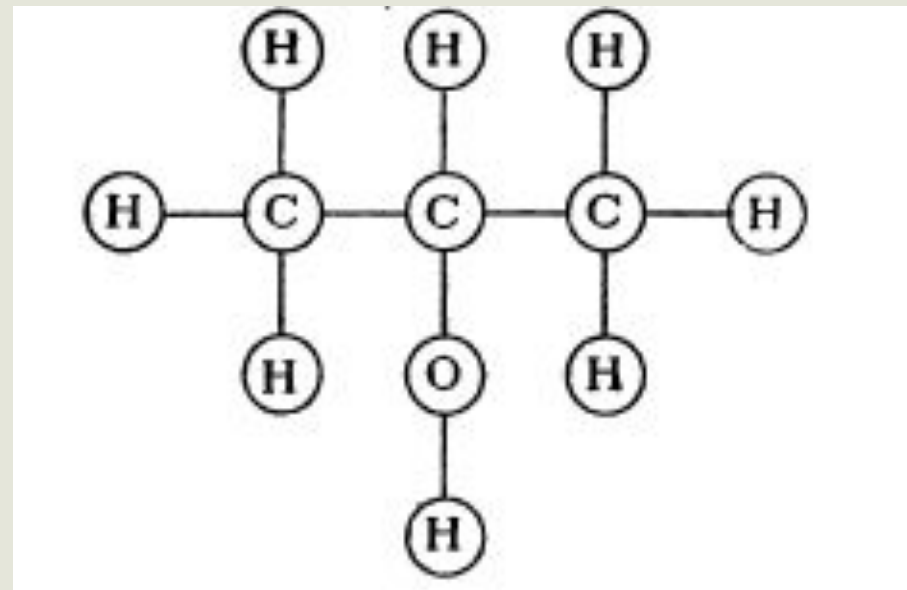
Развитие графического изображения валентности и химической связи

Затем, в 1861 г. Лошмидт предложил другой вариант формул – из кружочков различных размеров, химическая связь в этих моделях выражалась касанием соответствующих кружочков.



Развитие графического изображения валентности и химической связи

Современный способ обозначения химической связи в виде черточек ввел впервые Крум-Браун. Химические символы он изображал внутри кружочков.



Развитие графического изображения валентности и химической связи

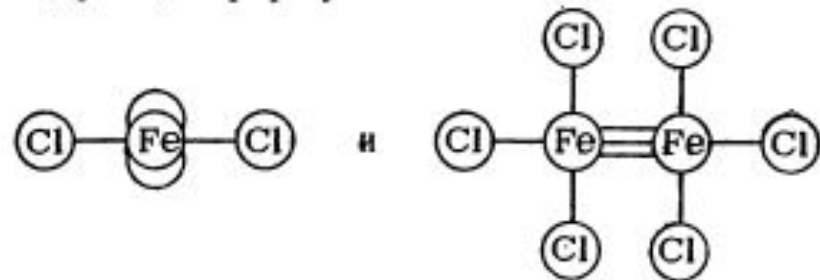


Франкланд: «Для того, чтобы дать более конкретное выражение фактам, атом водорода может быть выраженным как имеющий одну точку прикрепления или связь, благодаря которой он может соединяться с другими элементами, цинк как имеющий 2 такие связи, бор – 3 и т.д.»

Как видно из обозначений, Франкланд, говоря о валентности, имеет ввиду неиспользованную химическую связь. Франкланд признавал переменную валентность и определенную максимальную валентность.

Считал, что в случае, когда проявляются низшие валентности, неиспользованные насыщают друг друга.

Так, Франкланд допускал, что железо имеет максимальную валентность, равную шести, и в связи с этим он писал для хлоридов железа следующие формулы:



В первой формуле четыре единицы валентности изображены в виде двух дуг (над символом и под символом).

Молекулу азота и фосфора Франкланд изображал:

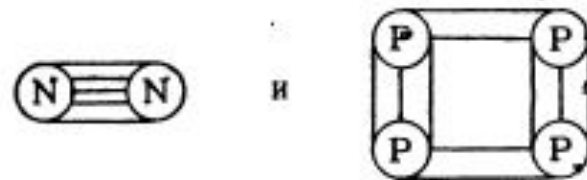
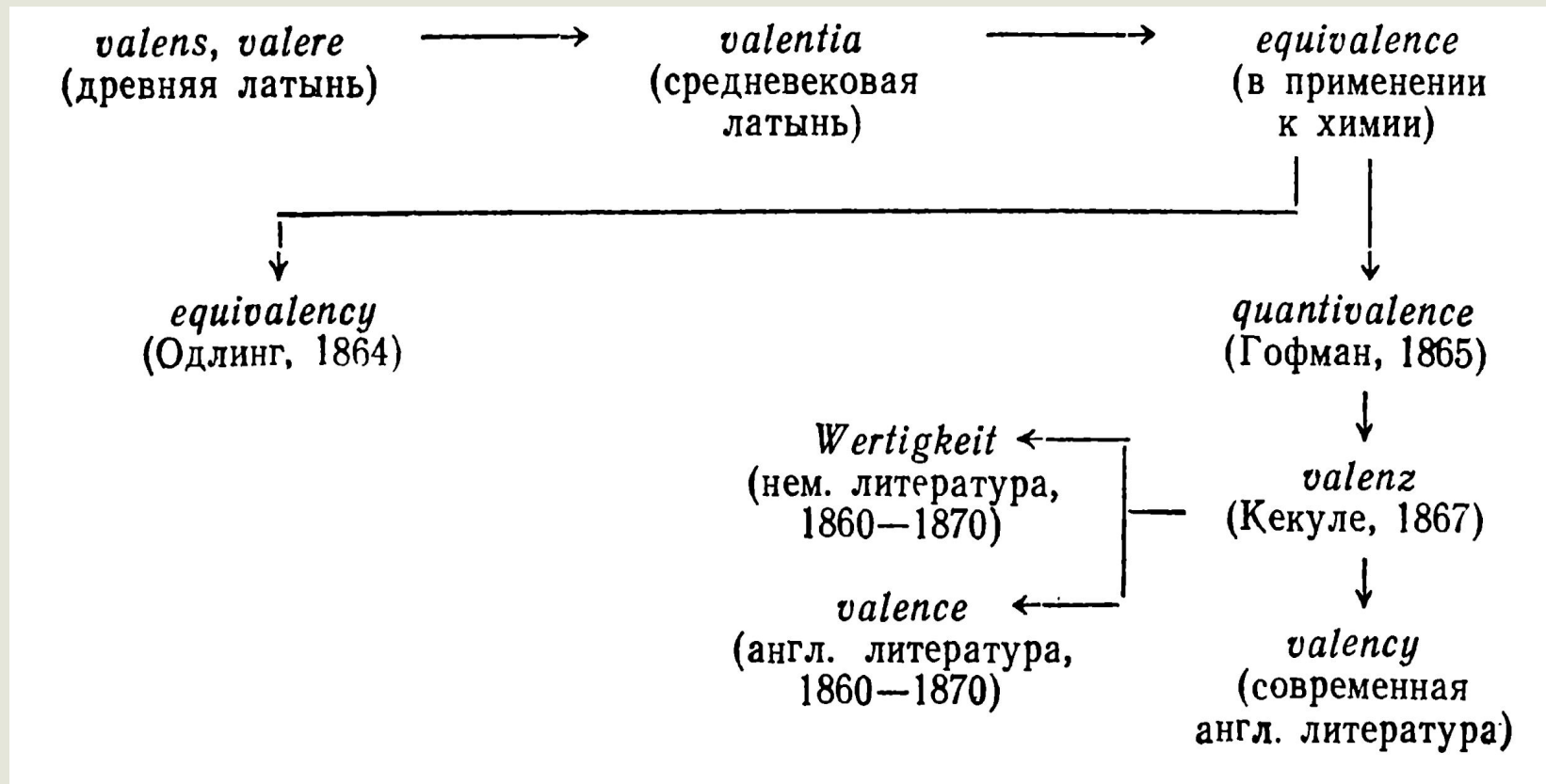


Схема возникновения термина «валентность»



Спасибо за внимание!

Белорусский государственный
университет