

„Eine geniale Frechheit“

Alfred Werners Koordinationstheorie

LUTZ H. GADE

Ein bemerkenswerter Aspekt der Theorie Werners von 1893 war das Fehlen einer adäquaten empirischen Grundlage für die weitreichenden Thesen: Er selber hatte bis zu dem Zeitpunkt nicht ein einziges Experiment auf diesem Gebiet durchgeführt!

**Originalpräparate
aus Werners
Laboratorium
(vgl. auch
Abb. 2)**

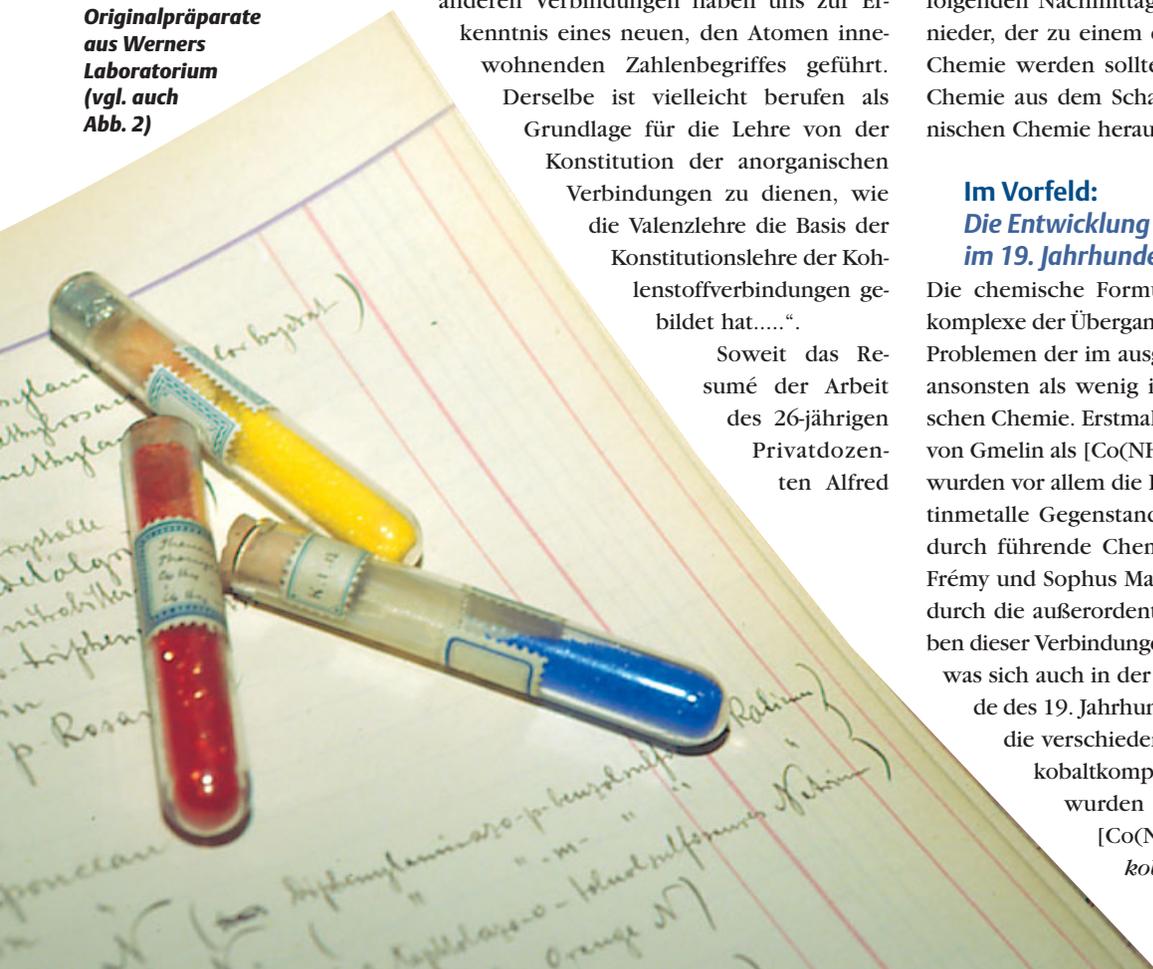
„.....Wir sind ausgegangen von den Metallammoniaksalzen und sind hiermit zu denselben zurückgekehrt. Ihre eingehende Betrachtung und ihre Beziehungen zu anderen Verbindungen haben uns zur Erkenntnis eines neuen, den Atomen inwohnenden Zahlenbegriffes geführt. Derselbe ist vielleicht berufen als Grundlage für die Lehre von der Konstitution der anorganischen Verbindungen zu dienen, wie die Valenzlehre die Basis der Konstitutionslehre der Kohlenstoffverbindungen gebildet hat.....“.

Soweit das Resumé der Arbeit des 26-jährigen Privatdozenten Alfred

Werner am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich, die im Dezember 1892 unter dem Titel „Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen“ bei der erst kurz zuvor gegründeten *Zeitschrift für Anorganische Chemie* eingereicht wurde [1]. Diese Zeilen entstanden vermutlich in den späten Nachmittagstunden eines Tages im Spätherbst desselben Jahres, nachdem der Autor nach eigenem Bekunden gegen zwei Uhr in der Nacht jäh aus dem Schlaf gerissen wurde und die Lösung eines ihn bereits seit einiger Zeit beschäftigenden Problems vor Augen hatte. Er stand sofort auf und schrieb ununterbrochen, „sich mit starkem Kaffee gewaltsam wachhaltend“ bis gegen fünf Uhr am folgenden Nachmittag seine Gedanken in einem Aufsatz nieder, der zu einem epochalen Beitrag in der modernen Chemie werden sollte, vor allem aber die anorganische Chemie aus dem Schatten der alles dominierenden organischen Chemie herausführte [2].

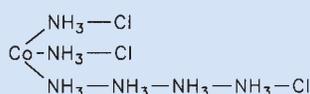
Im Vorfeld: Die Entwicklung der Koordinationschemie im 19. Jahrhundert

Die chemische Formulierung der Hydrate und Amminkomplexe der Übergangsmetalle gehörte zu den ungelösten Problemen der im ausgehenden neunzehnten Jahrhundert ansonsten als wenig inspirierend angesehenen anorganischen Chemie. Erstmals zu Beginn des Jahrhunderts (1822) von Gmelin als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ in Substanz isoliert [3], wurden vor allem die Komplexe des Kobalts sowie der Platinmetalle Gegenstand umfangreicherer Untersuchungen durch führende Chemiker des 19. Jahrhunderts - wie E. Frémy und Sophus Mads Jørgensen. Beide Forscher waren durch die außerordentliche Schönheit der vielfältigen Farben dieser Verbindungen zu ihren Studien angeregt worden, was sich auch in der von Frémy eingeführten und bis Ende des 19. Jahrhunderts verwendeten Nomenklatur für die verschiedenen bekannten „Serien“ der Amminkobaltkomplexe widerspiegelt (Tabelle 1) [4]. So wurden beispielsweise *cis*- und *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ als *Violeo*- bzw. *Praseo-kobaltiake* bezeichnet, wodurch Bezug auf ihre violette und grüne Farbe genommen wurde. In Verallgemeinerung der Bezeichnungsweise



wurden die Hexaminkomplexe anderer Übergangsmetalle beispielsweise ebenfalls als *Luteo*-Salze bezeichnet (Abbildung 2).

Jørgensen, Dozent an der Technischen Hochschule in Kopenhagen [5], war der erste, der sich systematisch mit der Präparation ganzer Serien von Komplexverbindungen beschäftigte. Er selbst war ein konservativer, gewissenhaft und äußerst methodisch vorgehender Präparator und Anhänger eines strukturellen Konzepts, das der Schwede Christian W. Blomstrand in seinem einflussreichen Werk *Die Chemie der Jetztzeit* entwickelt hatte [6]. Dieses Konzept wurde ab 1870 unter dem Begriff „Kettentheorie“ zum erfolgreichsten und am weitesten akzeptierten theoretischen Erklärungsansatz in der Komplexchemie. Inspiriert wurde Blomstrands Theorie durch Kekulé's Formulierung der Diazoverbindungen, in denen die Molekülhälften durch direkte Bindungen zwischen den Stickstoffatomen miteinander verknüpft waren. Eine Möglichkeit, wie die „normale“ Valenz (hier etwa „Bindigkeit“ - bedingt durch die Oxidationsstufe) des Metalls in den Amminkomplexen erhalten werden konnte, war die Annahme von oligomeren Ammoniak- (Stickstoff-) Ketten, in denen der Stickstoff als formal fünfbindig formuliert wurde, z.B.:



Hier ist der Einfluss der organischen Strukturchemie mit ihren Kohlenwasserstoffketten unverkennbar! Trotz der uns heutzutage wahrhaft bizarr erscheinenden Formulierungen und der Widersprüche, zu denen der Ansatz Blomstrands führen sollte, hatte er doch eine stimulierende Wirkung auf die experimentelle Komplexchemie, allen voran auf die herausragenden präparativen Arbeiten Jørgensens. Ziel seiner Untersuchungen wurde die Bestätigung und der weitere Ausbau der Ideen Blomstrands. Die Art und Weise, in der Jørgensen argumentierte, soll anhand der Serie der in Abbildung 3 wiedergegebenen Chloroamminkobalt-Komplexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_{6-x}]\text{Cl}_{x-3}$ ($x = 3 - 6$) veranschaulicht werden.

Die fundamentale Krise der anorganischen Strukturchemie

In Jørgensens Formulierung repräsentieren die an die Ammoniakmoleküle gebundenen Chloratome schwachgebundene Chloridionen (wenngleich er den eigentlichen ionischen Charakter nicht formulierte). Diese können z.B. mit Silbersalzen gefällt werden, während sich die direkt an das Metall gebundenen Chloratome inert verhalten. Wie man im Vergleich sieht (Abbildung 3), vermag die Kettentheorie die Eigenschaften der ersten drei Komplexe in bezug auf die Rolle der Chloratome zu erklären, versagt allerdings im Falle des Triamminkomplexes. Die Anwendung der Kettenschreibweise wurde mit zunehmender Komplexität der Ver-

ALFRED WERNER – EIN KURZER LEBENS LAUF

Alfred Werner (Abbildung 1) wurde 1866 im elsässischen Mülhausen geboren und hatte sich bereits als Schüler für Chemie begeistert. Während seines Wehrdienstes in Karlsruhe besuchte er chemische Vorlesungen an der dortigen Technischen Hochschule. Nicht zuletzt aufgrund seiner für viele Elsässer typischen skeptischen Einstellung gegenüber der neuen preußischen Ordnung entschied er sich, sein Studium der Chemie in der Schweiz zu absolvieren. Im Wintersemester 1886/87 schrieb er sich am Eidgenössischen Polytechnikum (der späteren ETH) in Zürich ein und diplomierte 1889 in technischer Chemie. Seine Dissertation auf dem Gebiet der organischen Chemie fertigte er unter der Anleitung von Arthur Hantzsch an, bevor er zu einem einsemestrigen Forschungsaufenthalt zu Bethelot an das Collège de France nach Paris ging. Nach seiner Rückkehr nach Zürich habilitierte er sich am Polytechnikum und las dann vom Sommersemester 1892 bis einschließlich des Sommersemesters des darauffolgenden Jahres als Privatdozent über spezielle Kapitel der Chemie. Durch die Vorbereitungen dieser Vorlesungen über damals aktuelle Themengebiete der Chemie eignete er sich nicht nur ein sehr breites

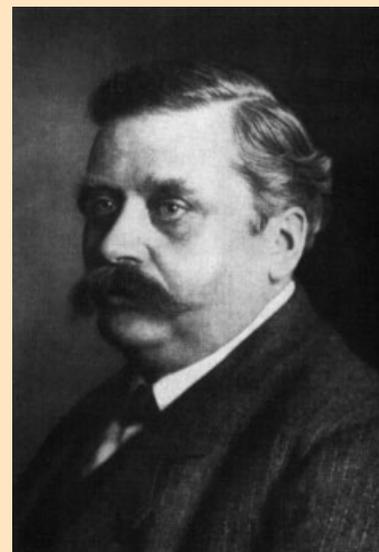


Abb. 1 Alfred Werner (1866 – 1919). [Widergabe aus [8], S. 206, mit Genehmigung]

Wissen an. Vielmehr kam er mit einer Reihe offener wissenschaftlicher Probleme in Berührung, zu denen auch die Konstitution der Komplexverbindungen gehörte.

bindungen derart schwierig, dass sie bestenfalls für eine Übergangszeit und in Ermangelung einer besseren Alternative akzeptabel erscheinen konnte. Ironischerweise waren es Jørgensens systematische Reihen substituierter Amminkobaltkomplexe, die die Grundlage für Alfred Werners revolutionäre Erneuerung der Komplextheorie bildeten.

Die hier geschilderten Umstände verdeutlichen die bereits erwähnte fundamentale Krise, in der sich die anorganische Strukturchemie zu Beginn der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts befand. Die auf den Denkkategorien der organischen Chemie („gerichtete Valenz“ der Atome, orientiert an den Kettenstrukturen der Kohlenwasserstoffe, möglichst Wertigkeit = Bindigkeit) basierenden Erklärungsansätze versagten in zunehmendem Maße, als es darum ging, die experimentellen Ergebnisse zu erklären und in ein Ordnungsschema einzureihen. Die Anstrengungen Jørgensens, die Kettentheorie trotz ihrer offenkundigen Schwächen zu untermauern und durch immer neue Experimente zu modifizieren und auszubauen, sind ein typisches Beispiel für das Bestreben der Wissenschaftler, an den ihrer Forschung zugrundeliegenden Lehrmeinungen festzuhalten, solange eine bessere Alternative fehlt.



Abb. 2 oben und unten: Originalpräparate aus Alfred Werners Laboratorium, die heutzutage im chemischen Institut der Universität Zürich inventarisiert sind. [Photographien: Richard Detterbeck]



TAB. 1 | DIE FARBNOMENKLATUR NACH FREMY

Präfix	Farbe	Beispiel
Flavo	Braun-gelb	$cis\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$
Croceo	gelb/orange	$trans\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$
Luteo	gelb	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Purpureo	purpur/rot	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$
Roseo	rosa/rot	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$
Praseo	Grün	$trans\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$
Violeo	violett/blau	$cis\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$

Die Farbnomenklatur nach Fremy war das erste Nomenklatorsystem der Koordinationschemie.

Der Paradigmenwechsel

Die Leistung Werners, mit der die anorganische Strukturchemie auf eine neue Grundlage gestellt wurde, ist ein schönes Beispiel für die wissenschaftlichen Revolutionen, die schließlich zur Ablösung bestehender Erklärungsmodelle führen. Kuhn hat darauf hingewiesen, daß das neue Paradigma oftmals „ganz plötzlich, manchmal mitten in der Nacht, im Geist eines tief in die Krise verstrickten Wissenschaftlers [auftritt]“ und dass diejenigen, denen dies widerfährt, „entweder sehr jung oder auf dem Gebiet, dessen Paradigma sie änderten, sehr neu“ waren. Man möchte fast meinen, dass bei dieser Formulierung die eingangs geschilderten Umstände der Entstehung von Werners Theorie Vorbild waren! Ein weiterer bemerkenswerter Aspekt der Arbeit von 1893 war das Fehlen einer adäquaten empirischen Grundlage für die weitreichenden Thesen (er selber hatte bis zu dem Zeitpunkt nicht ein einziges Experiment auf diesem Gebiet durchgeführt!). Dieser Umstand veranlasste später einmal einen deutschen Kollegen, Werners Koordinationstheorie als eine „geniale Frechheit“ zu bezeichnen. Es wurde das wissenschaftliche Lebenswerk Alfred Werners, diese geniale Frechheit auf eine sichere experimentelle Grundlage zu stellen.

Es ist bemerkenswert, dass die experimentellen Arbeiten in Werners Laboratorium mit sehr einfacher apparativer Ausstattung durchgeführt wurden und sich die praktischen Arbeiten vor allem auf Geschick bei der Kristallisation der neuen Produktkomplexe und ihrer Analyse beschränkte. Zudem mussten Werner und die rasch ansteigende Zahl seiner Mitarbeiter im ersten Jahrzehnt seiner Arbeiten unter teilweise unbeschreiblich primitiven Bedingungen arbeiten. Nicht zu Unrecht nannten die Züricher Studenten die schlecht belüfteten Kellerräume, in denen experimentiert wurde, Werners „Katakomben“ (Abbildung 4) [8].

Durch die große Ausstrahlung der Persönlichkeit Werners und sein wachsendes Renommé wurde sein Lehrstuhl Anziehungspunkt für Mitarbeiter aus aller Welt (Abbildung 5). Unter seiner Anleitung entstanden insgesamt über 200 Dissertationen [8].

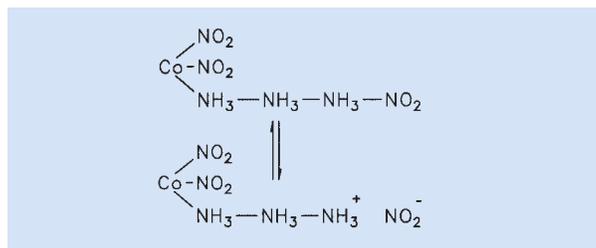
Die Grundzüge von Alfred Werners Koordinationstheorie [9].

Während sich die frühen Theorien zur Konstitution von Komplexverbindungen an der Entsprechung Valenz (Wertigkeit) = Bindigkeit (Koordinationszahl) aus der Chemie des Kohlenstoffs orientierten und damit zu den bereits besprochenen Kettentheorien führten, gab Werner bei der Formulierung seiner Koordinationstheorie diese Beschränkung auf. Jedes Zentralatom in einem Komplex besitzt neben seiner Valenzzahl (später von ihm umbenannt in „Hauptvalenz“ = Oxidationszahl) eine charakteristische Koordinationszahl (später wird von ihm auch der Begriff „Nebervalenz“ hierfür verwendet). Die bei weitem am häufigsten vorkommenden Koordinationszahlen waren dabei sechs [Co(III), Cr(III), Pd(IV), Pt(IV)] und vier [Pd(II), Pt(II)].

Werner zeigte vor allem anhand der von Jørgensen synthetisierten Komplexreihen, wie einfach und ohne zusätzliche Annahmen diese neue Vorstellung die (zunächst allerdings nur lückenhaft) vorhandenen experimentellen Befunde erklärte. Die neutralen Liganden (meist NH_3 und organische Amine) waren dabei direkt an das Metallatom gebunden, während die anionischen Liganden entweder „in der ersten Sphäre“ direkt an das Metall gebunden waren oder „in der zweiten Sphäre“ als Gegenion fungieren konnten. Ein besonders attraktiver Aspekt des Koordinationskonzepts war die Erweiterung der Vorstellungen zur Konstitution der Amminkomplexe auf die Hydrate und damit ihre Verknüpfung mit den damals noch jungen Theorien der Hydratation (Mendeleev) und elektrolytischen Dissoziation (Arrhenius).

Ein früher Erfolg der neuen Koordinationslehre war die vollständige Erklärung der Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen an einer Reihe von Ammincobaltkomplexen, die von Miotati und Werner durchgeführt wurden (Abbildung 6) [10].

Für Komplexe des Typs $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{A}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{A}]\text{A}_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{A}_2]\text{A}$ ($\text{A} = \text{Anion}$) wurden die Leitfähigkeiten von Salzen gefunden, die in vier, drei bzw. zwei Ionen dissoziieren, ein Umstand, der sowohl durch Werner als auch durch Jørgensen erklärt werden konnte. Das entscheidende Ergebnis ist die Abwesenheit ionischer Leitfähigkeit bei der neutralen Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$. Dieser Komplex sollte im Sinne der Blomstrand-Jørgensen-Theorie in ein Ionenpaar dissoziieren:



Die Geometrie und ihre Konsequenzen:

In seiner Neuformulierung des Aufbaus der Metallkomplexe ging Werner weit über die von ihm zunächst in den Vordergrund gestellte Frage der Konstitution solcher Verbindungen hinaus. Vor dem Hintergrund seiner Ausbildung in organischer Stereochemie unter dem Einfluss seines Doktorvaters Arthur Hantzsch verwundert es nicht, dass er sich mit der Frage der Geometrie (d.h. Konfiguration) solcher Verbindungen beschäftigte. Für die zur damaligen Zeit am häufigsten beobachtete Koordinationszahl sechs (in allen von Jørgensen synthetisierten Cobalt-Komplexen) bot sich das Oktaeder als „natürliches“ Ligandpolyeder an (Abbildung 7), während für die vierfach koordinierten Pt(II)-Komplexe angesichts der beobachteten Konfigurationsisomeren eine quadratisch-planare Geometrie postuliert wurde.

Die auf der Anzahl der beobachteten Isomeren einer Verbindung basierende indirekte Argumentation für oder

PARADIGMEN IN DER WISSENSCHAFT

Nach Platon sind Paradigmen die Urbilder der sinnlich wahrnehmbaren Dinge. Aristoteles überträgt den Begriff P. in den Bereich der Rhetorik, in der es ein rhetorisches Schlussverfahren und einzelne Fälle von ihm bezeichnet. In der Spätphilosophie Wittgensteins sind P. die „Muster“ oder „Standards“, nach denen die Erfahrung verglichen und beurteilt wird. Der Wissenschaftstheoretiker Thomas S. Kuhn hat „normale Wissenschaft“ als eine auf einer oder mehreren wissenschaftlichen Leistungen in der Vergangenheit (Paradigmen) beruhende Forschung definiert. Diese grundlegenden Arbeiten (etwa Newtons „Principia Mathematica“) haben die Methoden und Probleme (und Be-

griffe) eines Forschungsgebiets festgelegt. Durch die Annahme eines Paradigmas wird eine vorher lediglich am Studium der Natur interessierte Gruppe zu einem Fachkollegium (Forscher sein somit zum Beruf) und das Studium bestimmter natürlicher Phänomene zu einer wissenschaftlichen Disziplin. Neue Paradigmen setzen sich in Konkurrenz mit den bestehenden durch, verdrängen diese schließlich durch eine bessere Beschreibung der empirischen Befunde und größere Flexibilität und Offenheit bei der Bearbeitung ungelöster Probleme. Letztendlich ist es also die zunehmende Anhängerschaft eines neuen Paradigmas, das diesem zum Durchbruch verhilft [7].

ABB. 3 | JØRGENSEN VERSUS WERNER

	(Oktaeder) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
Jørgensen	Werner

Vergleich der Konstitutionsformeln, die Jørgensen und Werner für die Serie der Chloroammincobalt(III)-Komplexe vorschlugen.



Abb. 4 Laboratorien im Keller des Züricher Instituts ("Katakomben") in den Anfangsjahren der experimentellen Arbeiten Alfred Werners.
[Widergabe aus [8], S. 204. mit Genehmigung]



Abb. 5 Mitglieder der Forschungsgruppe Alfred Werners. Links außen: Paul Karrer, ganz rechts: Chana Weizmann, die Schwester des späteren ersten israelischen Staatspräsidenten.
[Widergabe aus [8], S. 207. mit Genehmigung]

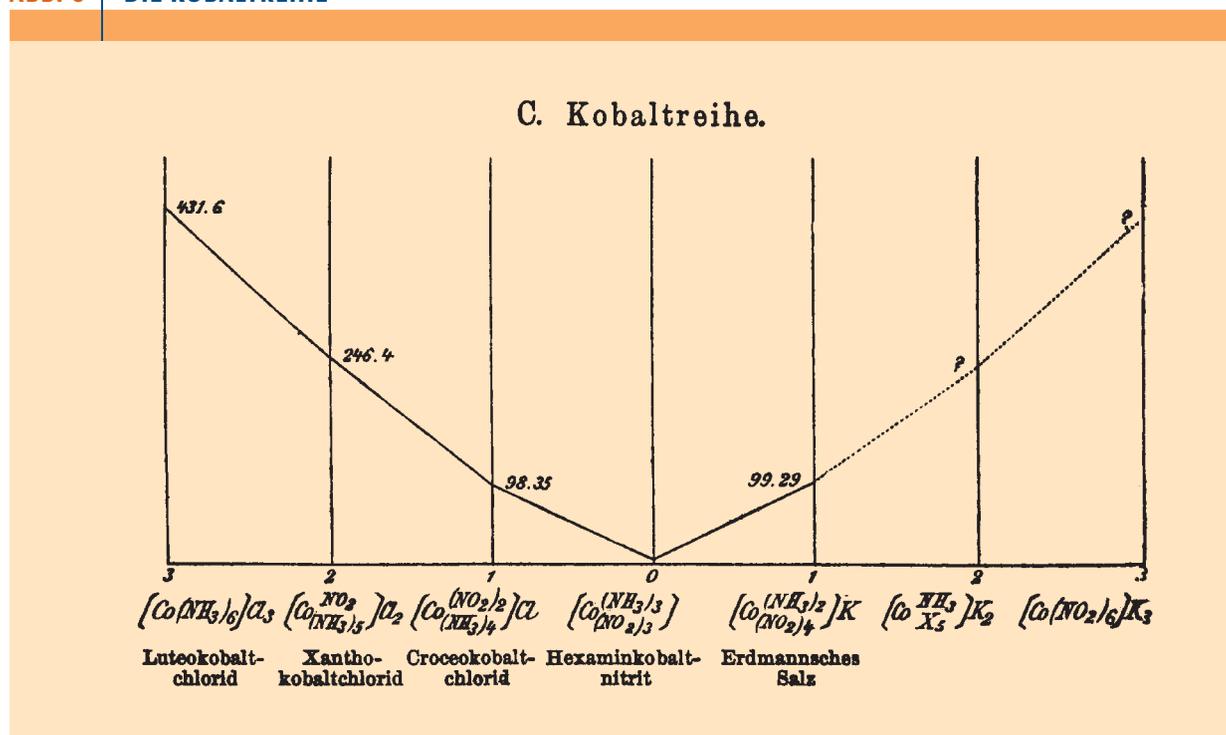
wider ein bestimmtes Ligandpolyeder soll am Beispiel der Komplexe des Typs MA_4B_2 (M = Metallatom, A,B = Liganden) veranschaulicht werden. Von den in Abbildung 8 dargestellten drei Geometrien (oktaedrisch, hexagonal planar, trigonal prismatisch) gibt es für das Oktaeder zwei, für die beiden anderen Geometrien jedoch drei mögliche Konfigurationsisomere. Da sich von den Komplexen dieser Zusammensetzung aber nur zwei isomere Reihen synthetisieren ließen, war die oktaedrische Koordination als die wahrscheinlichste anzusehen.

Die Art der Argumentation lehnte sich eng an die Ideen van't Hoff's und Le Bels bei ihrer Formulierung des tetra-

edrischen Kohlenstoffs an und steht stellvertretend für das methodische Vorgehen in der Stereochemie, bevor im 20. Jahrhundert direkte analytische Techniken zur Strukturauflösung zur Verfügung standen.

Werners Erfolg in den Jahren nach 1893 bei der Präparation der jeweils postulierten Anzahl isomerer Formen bestimmter vierfach oder sechsfach koordinierter Komplexverbindungen war jedoch nur ein indirekter Beleg für die von ihm postulierten Ligandpolyeder, der die quadratisch-planare bzw. oktaedrische Topologie der Komplexe nahelegte, sie aber nicht zwingend erwies.

ABB. 6 | DIE KOBALTREIHE

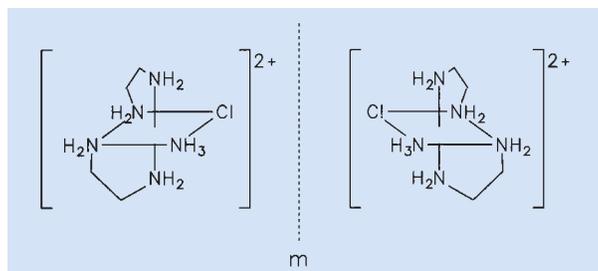


Ergebnisse der von Miolati und Werner durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen an Cobaltamminkomplexen [10].

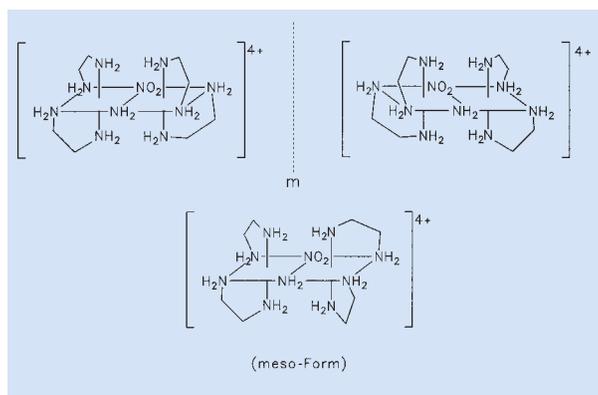
Optisch aktive Metallkomplexe

Eine weitaus wichtigere experimentelle Stütze war der Beweis einer geometrischen Konsequenz des Oktaedermodells: Die Synthese optisch aktiver Metallkomplexe. Bei geeigneter Wahl der Liganden (v.a. von Chelatliganden) sollte es möglich sein, chirale Verbindungen zu erhalten, deren Trennung in die Enantiomeren ein eleganter Beweis der Koordinationstheorie wäre. Obwohl diese Möglichkeit bereits 1899 erstmals in einer Veröffentlichung erwähnt wurde, gelang die Enantiomertrennung eines Komplexracemats erst 1911.

Erfolgreich war schließlich Werners amerikanischer Doktorand Victor L. King, dessen Dissertationsthema die Trennung racemischer Komplexgemische war. Die Arbeiten daran machten zunächst sehr zähe Fortschritte und waren gekennzeichnet durch zahlreiche (über 2000!) frustrierende Fehlversuche an ähnlichen Systemen. King erinnerte sich später, dass er zu dieser Zeit von seinen Kommilitonen, die er außerhalb der Universität traf, mit dem spöttischen Ruf „Nun, dreht es schon?“ begrüßt wurde [11]. Schließlich gelang ihm die Trennung des Racemats von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}_2$, einer Verbindung die erstmals 1890 von Jørgensen synthetisiert worden war, mit Hilfe von (+)-Bromcamphersulfonat und somit der endgültige Beweis der stereochemischen Vorstellungen Werners.



Chiralität konnte ebenfalls für mehrkernige Komplexe nachgewiesen werden, so z.B. für $[(\text{en})_2\text{Co}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NO}_2)\text{Co}(\text{en})_2]\text{X}_4$, das sowohl als (+)/(-)-Enantiomerenpaar als auch in einer meso-Form existiert.



Den Höhepunkt der Arbeiten auf diesem Gebiet bilden sicherlich die Synthese und die Racematspaltung des vierkernigen „rein anorganischen“ chiralen Komplexes

ABB. 7 | AUSZUG AUS DER ARBEIT VON 1893 [1].

Denken wir uns zunächst ein Molekül $(\text{M}^{\text{X}}(\text{NH}_3)_6)$ also in fünf Ecken des Oktaeders Ammoniakmoleküle, im sechsten einen Säurerest.

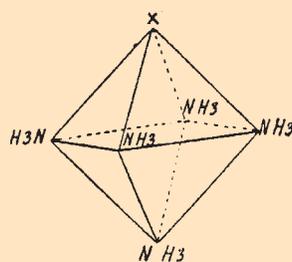


Fig. 1.

Substituieren wir in demselben ein zweites Ammoniakmolekül durch einen Säurerest, so können wir dies auf zwei verschiedene Arten thun.

Entweder können wir das zum Säureradikal axial gelegene Ammoniakmolekül substituieren, oder wir können eines der vier mit ihm an gleichen Kanten des Oktaeders befindlichen Ammoniakmoleküle substituieren, wie folgende Figuren zeigen werden.

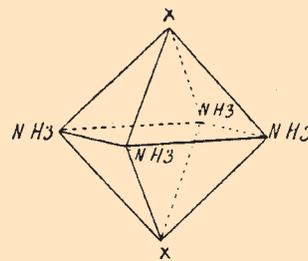


Fig. 2.

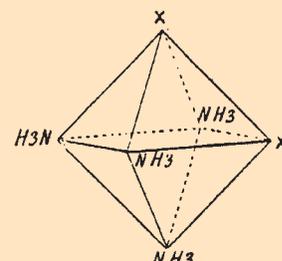


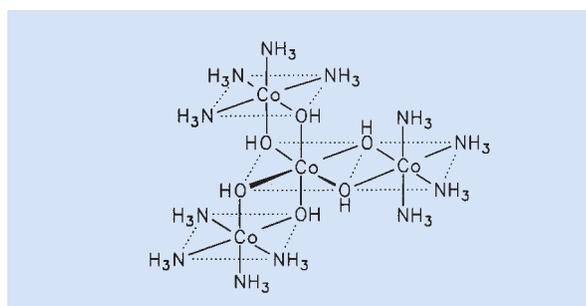
Fig. 3.

Wir müssen also zu zwei isomeren Molekülkomplexen (M^{X}_2) gelangen.

Der Molekülkomplex (M^{X}_2) findet sich aber in den schon früher erwähnten Praseosalzen, von der allgemeinen Formel $(\text{Co}^{\text{X}}_2(\text{NH}_3)_4)\text{X}$.

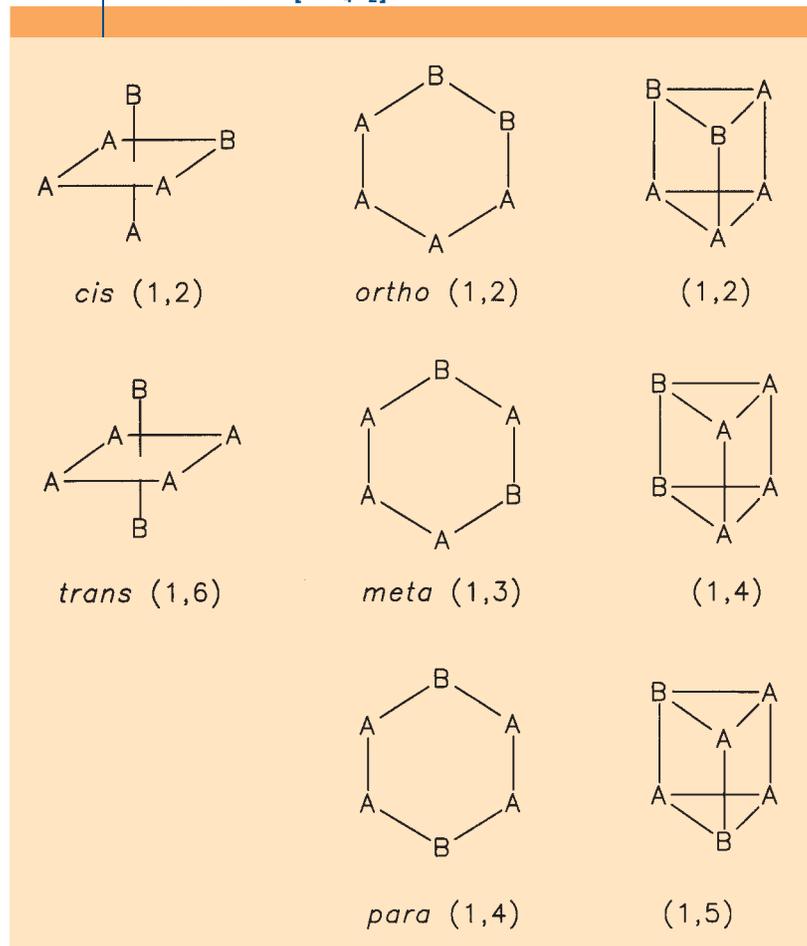
Die Praseosalze müssen also in zwei isomeren Modifikationen auftreten.

$[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\mu\text{-OH})_2]_3\text{Co}$, womit bewiesen war, dass Asymmetrie eine vom Element Kohlenstoff unabhängige Eigenschaft von Molekülen ist. Bis zu seinem Tod 1919 gelang Werner und seinen Schülern die Enantiomertrennung von über 40 chiralen Komplexverbindungen.



Es waren nicht zuletzt diese wissenschaftlichen Meisterleistungen, für die Alfred Werner 1913 als erster (und

ABB. 8 | ISOMERE VON $[MA_4B_2]$



Die möglichen Isomeren der Komplexe vom Typ MA_4B_2 bei den drei wichtigsten Koordinationsgeometrien.

für lange Zeit einziger) anorganischer Chemiker den Nobelpreis für Chemie erhielt.

Akzeptanz und Weiterentwicklung der Koordinationsprinzipien

Die Entwicklung der Komplexchemie nach Werners Tod stand zunächst ganz im Zeichen der experimentellen Absicherung und Erweiterung seiner Konstitutionslehre. Ein früher wichtiger Beitrag stammt von seinem Schüler Paul Pfeiffer [12], der 1915 (also noch zu Werners Lebzeiten) darauf hinwies, dass sich kristalline Festkörper als extrem hochaggregierte Koordinationsverbindungen auffassen lassen, in denen bestimmte Atome (Ionen) die Zentralatome darstellen, um die sich jeweils ein Satz weiterer Atome (Gegenionen) in definierter symmetrischer Weise anordnet. Die chemischen Wechselwirkungen seien dabei die gleichen wie diejenigen, die in molekularen Komplexen wirksam sind. So besteht das kristalline NaCl aus einer gleichen Anzahl von oktaedrischen $(NaCl_6)$ - und $(ClNa_6)$ -Einheiten.

Die Beziehung, die Pfeiffer zwischen Komplexgeometrien und Kristallgittern herstellte, war auch der Anstoß zu den ersten Kristallstrukturanalysen durch Röntgenbeugung

und damit für den direkten Beweis der strukturellen Verhältnisse in diesen Verbindungen. 1921 bestimmten Wyckhoff und Posnjak die Kristallstruktur des ersten oktaedrischen Komplexes, $(NH_4)_2[PtCl_6]$, und ein Jahr später wies Dickinson die quadratisch planare Koordination des zweiwertigen Platins in $K_2[PtCl_4]$ nach [13]. Diese frühen röntgenkristallographischen Untersuchungen erbrachten den direkten Beweis für Werners Strukturanschauungen. Wie sehr sich diese bereits durchgesetzt hatten und als wissenschaftliches Allgemeingut galten, zeigt der Umstand, dass ihre direkte Zitierung nicht mehr als notwendig erachtet wurde.

Zusammenfassung

Am Ende des 19. Jahrhunderts formulierte der Schweizer Chemiker Alfred Werner die konzeptionellen Grundlagen der Chemie der Koordinationsverbindungen. Dies geschah gegen die damals vorherrschenden Lehrmeinungen zur Konstitution der Moleküle und war ein schönes Beispiel eines wissenschaftlichen Paradigmenwechsels. Mit einfachsten, aber genial angewandten, experimentellen Methoden wurden die weitreichenden wissenschaftlichen Hypothesen von Werner und seinen Mitarbeitern in der Folgezeit untermauert und bilden noch heute die theoretische Basis der Komplexchemie.

Summary

At the end of the 19th century, the Swiss chemist Alfred Werner formulated the conceptual framework of coordination chemistry. This happened in contradiction to the then established and accepted scientific views concerning the constitution of molecules and provides an example of a scientific change of paradigms. The far-reaching hypotheses were substantiated subsequently by Werner and his coworkers by relatively primitive, but ingenious, experimental techniques and provide the basis of much of today's coordination chemistry.

Literatur und Anmerkungen

- [1] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267.
- [2] Eine umfassende Lebensbeschreibung sowie eine Bibliographie der Literatur zu A. Werner findet man in den Monographien von G. Kauffman: a) G. B. Kauffman, *Alfred Werner - Founder of Coordination Chemistry*, Springer Verlag, Heidelberg 1966; b) G. B. Kauffman, *Inorganic Coordination Compounds (Nobel Prize Topics in Chemistry)*, Heyden, London 1981; c) G. B. Kauffman (Hrsg.), *Werner Centennial*, American Chemical Society, Washington DC 1967.
- [3] Leopold Gmelin, * Göttingen 1788, † Heidelberg 1853, seit 1814 Professor in Heidelberg. Mitbegründer der physiolog. Chemie; arbeitete über Gallenfarbstoffe und -säuren (→ Gmelin-Probe) und entdeckte u.a. das Cholesterin. G. verfasste das „Handbuch der theoretischen Chemie“, das unter dem Namen „Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie“ bis heute weitergeführt wird. Als Entdecker der Amminokomplexe wird mitunter der Franzose Tassaert genannt, der über seine Untersuchungen zur Extraktion eines skandinavischen Cobalterzes mit Ammoniak berichtete und dabei eine braune Lösung von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ erhielt. Da aber in dieser Arbeit keine weiteren Untersuchungen zu dieser Beobachtung durchgeführt wurden, gebührt Gmelin wohl die Anerkennung, die

- Existenz der Ammincobaltkomplexe belegt und diese als solche formuliert zu haben.
- [4] E. Frémy, *Ann. Chim. Phys.* **1852**, 35, 22.
- [5] Sophus Mads Jørgensen, * Slagelse 1837, † Kopenhagen 1914, Dozent, später Professor für Chemie in Kopenhagen, grundlegende und sehr sorgfältig durchgeführte experimentelle Arbeiten zur Koordinationschemie der Übergangsmetalle, die die Grundlage für die Koordinationslehre Alfred Werners bildeten.
- [6] Christian Wilhelm Blomstrand, * Växjö 1826, † Lund 1897, seit 1862 Professor in Lund. Experimentelle Arbeiten v. a. auf dem Gebiet der Chemie der V. Nebengruppe, sowie mineralogischer Studien.
- [7] T.S. Kuhn: *Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen*, Suhrkamp 1967.
- [8] Siehe: C. H. Eugster, *Chimia* **1983**, 194.
- [9] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [10] A. Miolati, A. Werner, *Z. Phys. Chem.* **1894**, 14, 506.
- [11] V. L. King, *J. Chem. Educ.* **1942**, 19, 345.
- [12] Paul Pfeiffer, * Elberfeld 1875, † Bonn 1951. Schüler A. Werners. Professor in Rostock (1916 - 1919), Karlsruhe (1919 - 1922) und Bonn. Seine Arbeiten waren v.a. dem Ausbau von Werners Koordinationslehre gewidmet.
- [13] R. G. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 2404.

Der Autor



Lutz H. Gade studierte Chemie in Bonn und an der TU München und promovierte 1991 bei Jack Lewis in Cambridge (Großbritannien). Zur Habilitation über die Koordinationschemie mehrzähliger Amidoliganden kehrte er nach Deutschland an die Universität Würzburg zurück, wo er 1996 zum Privatdozenten ernannt wurde. 1998 folgte er einem Ruf an die Universität Louis Pasteur in Strasbourg, wo er seitdem als Professor für Anorganische Chemie und Vorstand des Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse tätig ist. Seine Forschungsschwerpunkte liegen im Bereich der Koordinations- und Organometallchemie der frühen Übergangsmetalle, der homogenen Katalyse und der Dendrimerchemie. Seine Arbeiten wurden u.a. mit dem ADUC-Preis 1994, dem Heinz-Maier-Leibnitz-Preis 1997, dem Gerhard-Hess-Preis der DFG (1998) und dem Chemie-Preis der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen (1999) ausgezeichnet. Im Sommer 2000 wurde er in das Institut Universitaire de France gewählt. Er ist Autor eines Lehrbuchs der Koordinationschemie für fortgeschrittene Studenten und Vorsitzender des Kuratoriums der *Chemie in unserer Zeit*.

Korrespondenzadresse: Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg, Frankreich.