

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN IM AUFRÄGE DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

62. Jahrgang · Nr. 9/10 · Seite 201–254 · 20. Mai 1950

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT · DIE CHEMIE ·

Dieses Heft und seine Beiträge sind

PAUL PFEIFFER

zu seinem 75. Geburtstag am 21. April 1950 gewidmet

P. Pfeiffers Beitrag zur Entwicklung der Komplexchemie

„Damals war ich noch ein schüchtern, junger Mann“, so erzählte mir einmal mein hochverehrter Lehrer. „Damals“ – das war zu Beginn des Wintersemesters 1894/95, als der neunzehnjährige stud. chem. Paul Pfeiffer das Chemische Institut der Universität Zürich betrat und sich nun in nicht geringer Verlegenheit befand. Zwei Semester hatte er zuvor in Bonn studiert und war von Altmeister August Kekulé und Richard Anschütz in die Chemie eingeführt worden. Dann hatte er den Entschluß gefaßt, nach Zürich überzusiedeln – aber nur für ein Semester. Wer dort sein Lehrer sein würde, wußte er nicht. Jetzt aber las er am schwarzen Brett, daß das Institut eigentlich ein Doppelinstitut war. Der Direktor des Instituts A war Alfred Werner aus Mühlhausen im Elsaß, der des Instituts B Haruthiun Abelianz, der aus Armenien stammte. Professor Abelianz verlangte von jedem Neueintretenden, daß er sich persönlich bei ihm vorstelle. Im Wernerschen Institut genügte die Anmeldung beim Assistenten. Dies schien dem scheuen, jungen Studenten doch leichter zu bewältigen, als einem Professor, der ihm so gewaltig erschien, gegenüberzutreten zu müssen. Damit aber war Paul Pfeiffers Schicksal entschieden, denn nun geriet er in den Bannkreis des genialen Alfred Werner und seiner Koordinationslehre. Werner war damals erst 28 Jahre alt und hatte gerade ein Jahr vorher die Konzeption seiner Koordinationslehre in der „Z. f. anorg. Chemie“¹⁾ veröffentlicht. Er hatte den Aufsatz niedergeschrieben ohne die Arbeit zu unterbrechen, sich mit starkem Kaffee gewaltsam wach haltend. Die weitere Lebensarbeit Werners, aber auch die

Paul Pfeiffers gilt der Bestätigung und Ausweitung der in diesem richtungweisenden Entwurf enthaltenen Prinzipien.

Pfeiffer kehrte nach Bonn zurück, aber nicht, wie 1894 geplant, als Student nach einem Semester, sondern im Frühjahr 1922 als Institutedirektor. Er hatte sich in Zürich habilitiert, war dasselbst Professor geworden, folgte 1916 einem Ruf nach Rostock und 1919 einem solchen nach Karlsruhe. Bald darauf, im Herbst 1921 wurde ihm Kekulés Lehrstuhl in Bonn angetragen, in erster Linie aus Anerkennung für seine bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiet der Komplexchemie.

Es kann nicht Zweck der folgenden Zeilen sein, mit einer gewissen Gleichmäßigkeit einen Überblick über Pfeiffers Arbeiten zu geben. Es sollen vielmehr die Leistungen herausgestellt werden, die entweder ein interessantes Problem zu einem vorläufigen Abschluß gebracht oder – was noch weit wichtiger ist – die Weiterentwicklung unserer Wissenschaft direkt oder indirekt angeregt haben.

Am 13. Juni 1898 promovierte P. Pfeiffer in Zürich mit einer Dissertation: „Molekülverbindungen der Halogenide des 4-wertigen Zinns und der Zinnalkyle“. Er

stellt fest, daß die Fähigkeit der Zinntetrahalogenide Ammoniak, Amine, Pyridin und Thioäther zu addieren abnimmt in der Reihenfolge SnCl_4 , SnBr_4 , SnI_4 sowie von $[\text{Alkyl}]_4\text{SnX}_4$ über $[\text{Alkyl}]_3\text{SnX}_4$ nach $[\text{Alkyl}]_2\text{SnX}_4$. Die Alkylverbindungen addieren viel schwieriger als die Halogenide. Stets aber, wenn Anlagerungsverbindungen sich bilden, betätigt Sn die Koordinationszahl 6.

Das angeschnittene Gebiet wird später ausgebaut, wobei u. a. die Verbindungen $\text{Alkyl}_3\text{SnX}_3$ dargestellt werden.

Die Abhängigkeit des Anlagerungsvermögens eines Atoms von der Natur der bereits vorhandenen Liganden ist ein wichtiges Problem, dessen umfassende systematische Bearbeitung auch heute noch aussteht. In näher Beziehung hierzu steht die Frage der Spezifität bei der Komplexbildung.

Für die Weiterentwicklung war bedeutungsvoll, daß Pfeiffer in seiner Dissertation sich mit dem Zinntetrachlorid näher zu beschäftigen begann. Dieses Reagens sollte sich in seinen Arbeiten

¹⁾ 3, 267 (1893). – Es wird bewußt darauf verzichtet, zu diesem Aufsatz Literaturstellen anzugeben. Bei der großen Anzahl von Veröffentlichungen würde zu viel Raum beansprucht auch nur für eine einigermaßen gleichmäßige Auswahl. Auf die Nennung von Mitarbeitern wurde gleichfalls verzichtet, da eine gerechte Hervorhebung einzelner schwer möglich ist. Zur Bearbeitung in die etwas älteren Arbeiten sei verwiesen auf: Werner-Pfeiffer: „Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie“, Braunschweig, Vieweg und Sohn 1923, P. Pfeiffer: „Organische Molekülverbindungen“, Chemie in Einzeldarstellungen, Band 11, Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag 1922, sowie schließlich auf das Kapitel „Komplexverbindungen“ in „Stereochemie“, eine Zusammenfassung der Ergebnisse, Grundlagen und Probleme, herausgegeben von K. Freudenberg, Leipzig und Wien, Franz Deuticke Verlag 1932.



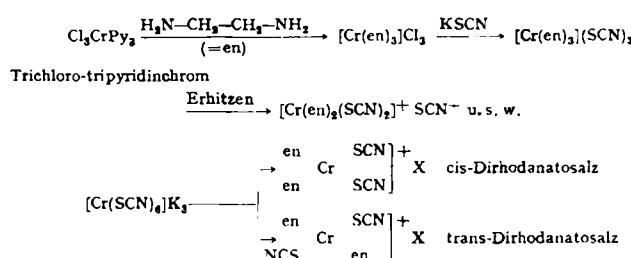
Private photo

über die Halochromieerscheinungen, die Farblackbildung und den Mechanismus der Entalkylierung von Äthern und Estern äußerst fruchtbar erweisen. Die Dissertation veranlaßte ihn auch, eine Reihe schöner Synthesen von metallorganischen Verbindungen durchzuführen. In diesem Zusammenhang gelang ihm die hübsche Darstellung des später als Antiklopfmittel technisch so wichtigen Bleitetraäthyls aus $PbCl_2$ und C_2H_5MgBr , wobei sich metallisches Blei abscheidet. Diesen Erfolg mußte der junge Doktor aber teuer bezahlen. Er zog sich eine schwere Vergiftung zu, und wochenlang schwiebte er in der Gefahr völligen Erblindens.

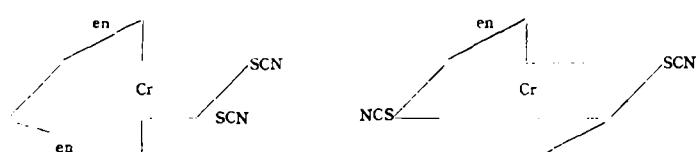
Heute erscheint es vielleicht auffällig, wie stark *Pfeiffer* in seinen damaligen Arbeiten immer wieder scharf betont, daß Zinn in seinen Komplexen die KZ 6 betätige. Dies war aber damals dringend geboten und verdienstvoll, denn den Fachgenossen mußte der Begriff der Koordinationszahl erst mühsam nahegebracht werden.

In dieser Gruppe von Arbeiten war *Pfeiffer* auch mit Doppelhalogeniden in nähere Berührung gekommen. Diese Körperklasse, welche alle Übergänge von den robustesten Komplexen bis zu in Lösung völlig zerfallenden Doppelsalzen umfaßt, fesselte ihn stark, und er widmete ihr eine Reihe von Experimentalarbeiten. In weitblickender Verallgemeinerung der hierbei gewonnenen Erkenntnisse fand er den Weg zur Deutung der Kry stallstruktur des Kochsalzes, des Flußspats und einiger intermetallischer Verbindungen, und er zeigte dann fernerhin, daß die Gesetze, welche in der Koordinationslehre erfaßt worden waren, auch den Aufbau der Krystalle ganz allgemein bestimmen. Diese Aussagen stehen in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenanalyse nach von *Laue*, *Debye* und *Scherrer*. Es wäre im Anfang oft schwer gewesen, die Röntgendiagramme zu deuten, ohne die Hilfsstellung seitens der Komplexchemie. Die für den Chemiker bisher so spröde Krystallographie erschien nun auf einmal interessant und voll tieferen Sinnes. Die Krystallographie ist heute ein Sondergebiet der Komplexchemie geworden. Stereochemie, Komplexchemie und Mineralogie sind nunmehr eng zusammengewachsen und befruchten sich gegenseitig.

In der ersten Hälfte der Neunzigerjahre waren einige isomere Kobalt-Komplexe bekannt, die sich nach den damaligen valenztheoretischen Anschauungen nicht zwanglos deuten ließen. Werners Erkenntnis von der Oktaederstruktur bei KZ 6 brachte die Aufklärung: es handelte sich um eine neue Art von cis-trans-Isomerie. Dieser Erfolg erschien damals als eine ganz besonders überzeugende Stütze für die Richtigkeit der Koordinationslehre. Bald nach seiner Promotion faßte *Pfeiffer* den Plan, analoge Chromkomplexe aufzubauen. Werner riet ab; die Chromkomplexe seien gar zu zersetzblich. *Pfeiffer* ließ sich aber nicht entmutigen. Er fand im Trichloro-trypyridinchrom eine leicht abwandelbare Substanz, von der aus durch Umsatz mit Äthylendiamin die Triäthylendiamin-chromsalze sich fassen und dann zu Diazido-Komplexen umwandeln ließen. Der andere Weg ging über das Kaliumchromirhodanid:



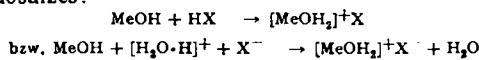
Der räumliche Aufbau der beiden Ionenarten kann wiedergegeben werden durch die Symbole:



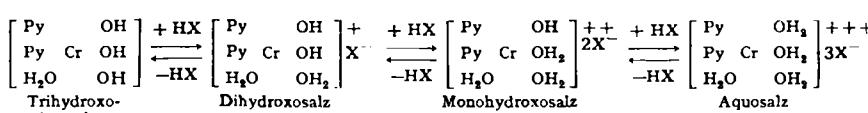
Die neu entdeckten cis-trans-Isomeren erwiesen sich als überraschend beständig. Der Rhodanato-Rest konnte leicht durch

Chloro-, Bromo- oder Aquo-Reste ersetzt werden ohne Konfigurationsänderung. Von diesem schönen Ergebnis zeigte sich Werner nun so beeindruckt, daß er sich veranlaßt sah, das Gebiet auch selber zu bearbeiten. Er stellte die den Äthylendiamin-Komplexen entsprechenden Oxalato-Verbindungen her. Damit hatte er im Ganzem das Material in Händen, aus dem er optische Antipoden gewinnen konnte. Die Auffindung von spiegelbildisomeren Chrom-Verbindungen, kurz nach der Auffindung optisch aktiver Kobalt-Komplexe, hat wesentlich dazu beigetragen, die Anerkennung der Koordinationslehre zu erreichen. Der Anteil *Pfeiffers* an diesem Erfolg ist vielleicht bisher nicht klar genug hervorgehoben worden.

Bei der Beschäftigung mit den Chromiaken kamen *Pfeiffer* wiederholt wohldefinierte Hydroxo-Komplexe²⁾ in die Hände. Die Untersuchung der Salzbildung an diesen Körpern löste nun eine Entwicklung aus, die zu einer grundlegenden Umgestaltung der Anschauungen über das Wesen der Salzbildung und über die Natur der Säuren und Basen führen sollte. *Pfeiffer* zeigte, daß es sich nicht, wie bisher angenommen, um einen Substitutionsvorgang handelt im Sinne der Formel $MeOH + HX \rightarrow MeX + H_2O$, sondern um einen Additionsvorgang, indem von der Säure bzw. dem Hydroxonium-Ion das Wasserstoff-Ion an die Hydroxyl-Gruppe des Metallhydroxyds sich addiert unter Bildung eines Aquosalzes:



Die Schwermetallhydroxyde sind als Hydroxokomplexe aufzufassen. Aus der Reihe der von *Pfeiffer* realisierten schönen Beispiele sei nur das folgende angeführt:

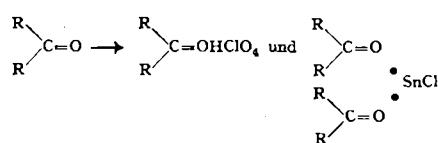


Die Hydrolyse erscheint demnach als Übergang eines Aquosalzes in ein Hydroxosalz unter Abgabe von Wasserstoff-Ionen an eine Wassermolekel. Sie ist die Umkehr der Salzbildung.

Auch die Reaktionsweise der sog. amphoteren Metallhydroxyde wie Zinkhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd ließ sich analog deuten.

Werner hat auf diesen Erkenntnissen *Pfeiffers* aufgebaut und sie zu einer allgem. Theorie der Basen, Säuren und Salze erweitert. Danach sind Basen Substanzen, welche der Wassermolekel ein Wasserstoff-Ion zu entziehen vermögen. Es führt eine gerade Linie von dieser Ansicht zu der Auffassung Brönsteds. Noch allgemeiner ist das Ordnungsprinzip nach Lewis, wonach die Komplexbildung erfolgt durch Aneinanderlagerung von Partikeln mit unbesetztem Elektronenpaar und solchen mit Elektronenlücke. Danach sind die Säuren eine Unterabteilung der Partikeln mit Elektronenlücke, die Basen eine Unterabteilung der Partikeln mit unbesetzten Elektronen.

Wie schon angedeutet, benutzte *Pfeiffer* das Zinntetrachlorid zur systematischen Bearbeitung der sog. Halochromieerscheinungen. Ungesättigte Ketone, aber auch viele andere Carbonyl-Verbindungen, lösen sich in starken Säuren mit intensiver Farbe. Ganz ähnliche Farberscheinungen werden auch mit $SnCl_4$, $SbCl_5$, $AlCl_3$, BF_3 und andern Komplexbildnern beobachtet. Beim Verdünnen mit Wasser fällt der Ausgangskörper wieder aus. Mit einer Reihe von Mitarbeitern isolierte *Pfeiffer* eine große Zahl von Additionsprodukten. Er bewies, daß die Addition am Carbonylsauerstoff erfolgt. Die Säureaddukte besitzen die Zusammensetzung 1:1, diejenige mit Zinntetrachlorid 2:1:



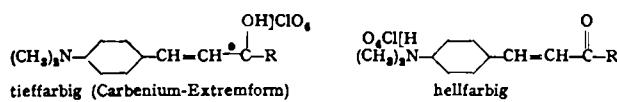
Das Zinn betätigt auch hier die KZ 6. Unerklärlich war zunächst die Ursache der Farberscheinungen. *Pfeiffer* sprach die Vermutung aus, daß durch die Anlagerung des Komplexbildners an den Carbonylsauerstoff der Carbonylkohlenstoff ungesättigt

²⁾ Vgl. insbes. dazu S. 217.

werde und dadurch den Charakter eines einatomigen Chromophors annähme. Einatomige Chromophore kämen auch in den freien Radikalen vom Typ des Triphenylmethyls vor.

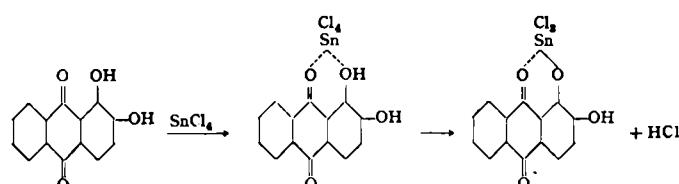
Der Gedanke des einatomigen Chromophors wurde zunächst wenig beachtet. Er erscheint aber einige Jahre später (1924 und 25) in neuer Gestalt in der Farbentheorie von *W. Dilthey* und *R. Wizinger*. Letzterer zeigte, daß die Halochromieerscheinungen der Carbonyl-Verbindungen verursacht werden durch die Entstehung von Carbeniumsalzen, die den Methin-Farbstoffen bzw. den Diarylmethan-Farbstoffen nahestehen. Es gelang darüber hinaus, die Änderung der Absorption bei Anlagerung von Säure oder Komplexbildnern bzw. umgekehrt beim Entzug von Wasserstoff-Ionen ganz allgemein grundsätzlich zu deuten und in großen Zügen zu erfassen. Diese Theorie ist durch die neueren Anschauungen über die Mesomerie vertieft, aber nicht überholt worden. Danach ist die Struktur mit dem einatomigen Carbeniumchromophor ein besonders reaktionsfähiger Grenzzustand, während die sog. Chinonimmonium- und Oxoniumstrukturen andere Extremzustände darstellen, zwischen denen sich ein Ausgleich einstellt.

Besonders bemerkenswert ist die Auffindung isomerer Säureadditionsprodukte an ungesättigte Ketone:



Die Addition des Wasserstoff-Ions am Carbonylsauerstoff hat wie bei den andern halochromen Verbindungen tiefe Farbe zur Folge, während die Addition am Amin-Stickstoff die Ausschaltung des Auxochroms bewirkt, so daß diese Ammoniumsalze heller farbig sind als die zugrunde liegenden Ketone.

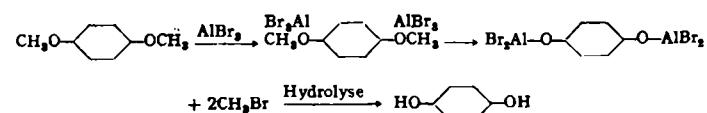
In sehr naher Beziehung zu den Untersuchungen über Halochromie stehen die Arbeiten über die Farblacke³⁾ und verwandte cyclische Metallkomplexe. Von grundlegender Bedeutung war die Feststellung, daß Oxycarbonyl-Verbindungen nur dann cyclische Komplexe zu bilden vermögen, wenn sich die Hydroxyl-Gruppe in o-Stellung zur Carbonyl-Gruppe befindet. So wurde beim Alizarin folgende Reaktionsreihe festgestellt:



Analog reagiert der Alizarin-dimethyläther unter Abspaltung von CH₃Cl. Es reagiert also nur die α -ständige Gruppe. Die β -ständige Gruppe kann indirekten Einfluß auf Farbe und Stabilität und damit technische Brauchbarkeit des Farblackes haben. Damit ist die alte „Beizenregel“, wonach zwei Hydroxyl-Gruppen in 1,2-Stellung, in der sog. Alizarin-Stellung, vorhanden sein müssen, widerlegt. Diese von den Praktikern empirisch abgeleitete Regel hat auf die Synthese beizenziehender Farbstoffe hemmend gewirkt und z. B. zu einer falschen Konstitutionsformel des Naphthazarins Anlaß gegeben.

Hingewiesen sei noch auf die elegante partielle Entmethylierung von Polymethoxy-carbonyl-Verbindungen mit Zinntetrachlorid.

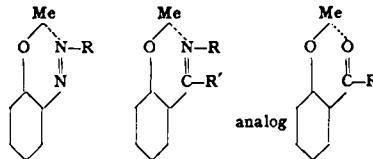
Diese Beobachtung leitet über zu einer späteren Untersuchung über den Mechanismus der Entalkylierung mit Hilfe von Komplexbildnern insbesondere mit Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid. Bei Hydrochinon-dimethyläther wurden nachgewiesen:



Die schönen Resultate in der technisch eminent wichtigen Reihe der o-Oxycarbonyl-Verbindungen regten *Pfeiffer* an, auch die Farblackbildung bei o-Oxyazokörpern und o-Oxyazomethinen zu untersuchen. In beiden Körperklassen besitzen die cyclischen

³⁾ Vgl. *Pfitzner*, dieses Heft, S. 242.

Komplexe im Prinzip den gleichen Aufbautypus wie die der o-Oxycarbonylverbindungen:

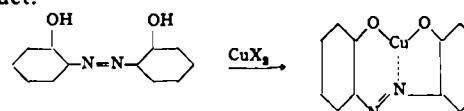


Es lag nun nahe anzunehmen, daß auch bei den 1,2-Oxy-nitroso-Körpern bzw. den damit tautomeren 1,2-Dicarbonyl-monoximen sich bei der Komplexbildung Nebenvalenzsechserringe bilden würden. Die nähere Untersuchung ergab jedoch, daß hier ein abweichender Typus sich ausbildet mit fünfgliedrigem Ring. Die Komplexe leiten sich nicht von der normalen Oximform ab, sondern von der damit tautomeren Iminoxydform.

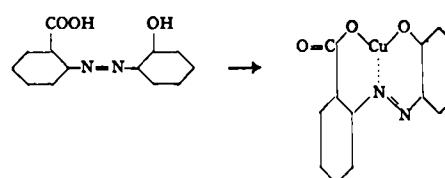
Die Formel des Dimethyl-glyoxim-nickels muß korrigiert werden. *Pfeiffer* bewies einwandfrei die Struktur:

Entsprechend dürfen wir wohl auch Fünfringstruktur annehmen bei den Komplexen aus 1-Nitroso-2-naphthol, das im Druck sowie zur Herstellung von Pigmenten auch heute noch Bedeutung besitzt. Es ist außerdem das älteste organische Metallreagens. Das gleiche gilt für die sog. Eisenblaureaktion der α -Isonitrosoketone.

Von besonderem Reiz sind die Untersuchungen über die Komplexbildung der o,o-Dioxyazokörper. Es ergab sich, daß beide Sauerstoffatome sich mit demselben Metallatom verbinden, so daß ein System von zwei o-kondensierten Ringsystemen sich herausbildet.

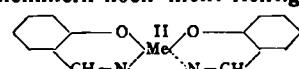


Man kann direkt von einer neuen Art heterocyclischer Verbindungen sprechen mit einem Metallatom als Ringglied auf der gemeinsamen Kante. Bei den Dioxyazo-Körpern entsteht die Kombination eines Nebenvalenzsechsringes mit einem Nebenvalenzfünferring, die rein formal etwa dem Inden an die Seite gestellt werden kann. Aus o-Carboxy-o'-oxyazo-Körpern aber entstehen Kombinationen von Nebenvalenzsechsringen:



Bezüglich der technisch besonders wichtigen Komplexbildung mit Chrom sei auf die nachfolgenden Ausführungen von *H. Pfitzner* hingewiesen. Hervorgehoben werden muß, daß durch die Ergebnisse dieser Arbeiten endlich Licht gebracht wurde in den Aufbau der seit Jahrzehnten technisch hergestellten Chrom-Komplexe der Chromier- und Beizenfarbstoffe, sowie der Neolan- und Palatinechtfarbstoffe. Der Einfluß der *Pfeifferschen* Erkenntnisse beginnt sich bereits in der Patentliteratur abzuzeichnen.

Auch das Gebiet der Komplexe mit drei kondensierten Nebenvalenzringssystemen ist von *Pfeiffer* erst richtig erschlossen worden. Vereinzelt waren solche Substanzen schon bekannt, doch war dieses Aufbauprinzip den Komplexchemikern noch nicht richtig bewußt geworden. Die neuen *Pfeiffer*-schen Substanzen gehören durchweg dem Typ der Azomethine an, wie z. B.:

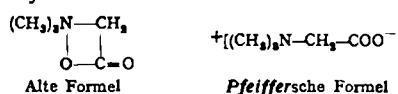


Stereochemisch interessant ist, daß n 2 bis 10 sein kann. *Pfeiffer* hat verwandte Komplexe mit noch weit größerer Ringgliederzahl aufgebaut. Es gibt also in der Komplexbildung wie in der organischen Chemie auch polyatomare Ringsysteme. Tricyclischen Komplexen begegnen wir auch bei den Komplexen der Trilone, über die außer von *Pfeiffer* bes. von *G. Schwarzenbach* sehr interessante Untersuchungen vorliegen. Das Gebiet der tricyclischen Komplexe steht noch im Anfang seiner Entwicklung. Auch hier läßt sich in der Patentliteratur beobachten, daß *Pfeiffers* Arbeiten befriedigend wirkten.

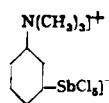
Die tricyclischen Komplexe bilden den Übergang zu den äußerst stabilen tetracyclischen Komplexen der Porphyrine und der Phthalocyanine. In diesem Zusammenhang verdient Erwähnung eine Untersuchung, in der *Pfeiffer* zeigte, daß man in organischen Metallkomplexen mit o-kondensierten Ringsystemen ein Metall durch ein anderes sich fester bindendes verdrängen kann. Damit wird der paläontologisch interessante Befund verständlich, daß in den bekannten Fossilien aus dem Geiseltal b. Halle die Porphyrine des ursprünglichen Chlorophylls und Blutfarbstoffs sich in Form ihrer äußerst widerstandsfähigen Vanadiumkomplexe seit der Tertiärzeit erhalten haben.

In naher Beziehung zu den Untersuchungen über innere Komplexsalze steht eine große Reihe von Arbeiten, welche die Molekельverbindungen der Eiweißbausteine zum Gegenstand haben. *Pfeiffer* faßte eine große Zahl von Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und fand das überraschende Ergebnis, daß sich mehrere natürliche Aminosäuren, ähnlich den Eiweißkörpern selbst, aus ihrer wäßrigen Lösung aussalzen lassen. Über die physiologische Bedeutung der Komplexe der α -Aminosäuren wird *Th. Börsig*⁴⁾ berichten. Für die Theorie der Färbevorgänge auf Wolle und Seide ist der Befund wichtig, daß die α -Aminosäuren sowohl mit Farbsäuren wie mit Farbbasen salzartige Additionsverbindungen zu bilden vermögen, daß darüber hinaus aber auch Additionsverbindungen mit den Alkalosalzen von Sulfosäuren faßbar sind, ja sogar mit bestimmten nicht sulfurierten einfachen Farbstoffen. Es ist also beim Färben mit sauren oder basischen Farbstoffen außer mit der direkten Salzbildung an der amphoteren Polypeptid-Kette auch noch mit der Möglichkeit der Bildung von Molekельverbindungen zu rechnen.

In diesem Zusammenhang sei noch die äußerst wichtige Aufklärung der Konstitution der Betaine hervorgehoben. Das eigentliche Betain selbst war bis dahin als Verbindung mit viergliedrigem Ring aufgefaßt worden. *Pfeiffer* legte dar, daß die physikalischen Eigenschaften des Betains vielmehr für dessen Salznatur sprächen, und es gelang ihm der Nachweis, daß die Betaine nichtcyclische Zwitterionenstruktur besitzen:



Pfeiffer synthetisierte eine ganze Anzahl von Betainen, z. B. Trans-zimtsäurebetaine, bei denen aus sterischen Gründen Ringstruktur völlig unmöglich ist. Es zeigte sich sehr bald, daß die Zwitterionenstruktur nicht auf die Betaine im engern Sinn beschränkt ist. Zwitterionenstruktur besitzen nämlich aliphatische und aromatische Amino-carbonsäuren, darunter die Eiweißbausteine; es gibt Diazoniumbetaine und Phenolbetaine; Zwitterionen sind ferner alle sulfurierten basischen Farbstoffe. Von erheblicher physiologischer Bedeutung ist die Tatsache, daß in der Eiweißmolekель selbst zwitterionische Strukturen vorhanden sind. *Pfeiffer* hat später auch Komplexe von Betainstruktur aufgebaut, z. B.:



Pfeiffers Bestreben, auch das Gebiet der rein organischen Molekельverbindungen der komplexchemischen Deutung zugänglich zu machen, veranlaßte ihn zu dem grundlegenden Werk „Organische Molekельverbindungen“, das 1922 erschien. Dieses Werk ist eine Fundgrube für interessante Arbeitsthemen, die sich dem kundigen Leser aufdrängen oder auch direkt angegeben sind.

Von seinen eigenen Arbeiten können hier nur wenige skizziert werden.

Im Anschluß an seine Arbeiten über Halochromieerscheinungen fesselte ihn da zunächst das Problem der Konstitution der Chinhydrone. Er fand, daß Chinone außer mit Phenolen und aromatischen Aminen auch mit Kohlenwasserstoffen chinhydroneartige Verbindungen bilden können. Es darf als ein glücklicher Zufall bezeichnet werden, daß er in der Sammlung des Zürcher Institutes eine Flasche mit Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) vorfand. Dieses bildet mit Chloranil rote Krystalle der Zusammensetzung 1 Chloranil : 2 Durol. Damit war die Auffassung widerlegt, daß in den Chinhydronen der Wasserstoff der Hydroxyl-Gruppe der Phenol-Komponente die Bindung zwischen dem benzoiden und chinoiden Bestandteil vermittelt. Es ergab sich ferner,

⁴⁾ Vgl. S. 246.

daß auch Maleinsäureanhydrid chinhydrone-ähnliche Molekельverbindungen zu liefern vermag. Er dehnte die Untersuchung auch auf die Molekельverbindungen der Polynitro-Körper, wie Trinitrobenzol, Pikrinsäure usw. mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenoläthern, Phenolen und Aminen aus und zeigte, daß für beide Körperklassen die gleichen Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe gelten, wie bei den richtigen organischen Farbstoffen. Die Anschauungen über die Bindungsverhältnisse in den Chinhydronen und Molekельverbindungen der Polynitro-Körper sind heute noch in Fluß, und man darf hoffen, daß auf diesem Gebiet noch wichtige Erkenntnisse über das Wesen der chemischen Bindung gewonnen werden können.

Ein sehr aktuelles Thema schneidet er an mit den Untersuchungen der Molekельverbindungen einer Reihe von Arzneimitteln, wobei ihm die von *H. Rheinbold* im Bonner Institut entwickelte Methode der Taupunktsbestimmung gute Dienste leistete. Derartige Molekельverbindungen sind für die heute so beliebten Arzneimittelkombinationen von Bedeutung. Speziell die Frage, ob das Verammon ein Gemisch von Veronal und Pyramidon oder eine Molekельverbindung sei, hat seinerzeit patentrechtlich eine Rolle gespielt.

Der Rundgang durch das Gebiet von *Pfeiffers* Forschungen soll nicht beschlossen werden, ohne darauf hingewiesen zu haben, daß *Pfeiffer* auch durch zusammenfassende Darstellungen der Entwicklung der Komplexchemie ganz wesentliche Dienste geleistet hat. 1923 gab er eine Neubearbeitung von *A. Werner* „Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie“ heraus. Besonders verdienstvoll ist sein bereits erwähntes Werk „Organische Molekельverbindungen“. In der von *K. Freudenberg* herausgegebenen „Stereochemie“ übernahm er das wichtigste Kapitel der Stereochemie der Komplexverbindungen, eine Arbeit, die wohl kein anderer Fachgenosse hätte leisten können. Nicht unerwähnt bleiben soll, daß seine langjährige Assistentin, Fräulein Dr. *O. Augern*, die Bearbeitung des umfangreichen Kapitels „Kobaltiake“ für den *Gmelin-Kraut* übernommen hat. Durch alle diese Werke hat *Pfeiffer* indirekt die Komplexchemie sehr stark gefördert.

Pfeiffer denkt an seine Zürcher Zeit immer mit großer Anhänglichkeit zurück, und er ist seinen Zürcher Kollegen und Jugendfreunden immer treu geblieben. Er hat den Geist des *Wernerschen* Instituts nach Bonn verpflanzt und von 1923 bis 1946 war sein Freund, der ehemalige Zürcher Privatdozent *W. Dilthey*, Leiter der organischen Abteilung. Ein zweiter ehemaliger Zürcher Privatdozent und *Werner*-Schüler, *G. Jantsch*, leitete von 1924 bis 1927 die anorganische Abteilung.

Damit kommen wir auf *Pfeiffer* als Lehrer zu sprechen. Zunächst ist er ein geradezu begeisternder Redner. Als ich im Dezember 1935 auf der Chemiedozententagung in Basel ein allzu gedrängtes Referat gehalten hatte, schrieb mir mein verehrter Freund *R. E. Schmidt*, der Altmeister auf dem Anthrachinon-Gebiet, es käme doch nicht darauf an, dem Publikum zu zeigen, wieviel man selber wisse, sondern darauf, daß der Hörer einen möglichst übersichtlichen Eindruck mit nach Hause nähme und selber etwas lerne. „In dieser Hinsicht nahezu ideal ist Ihr Lehrer *Pfeiffer*“. In studentisch schwungvoller Weise bringt den gleichen Gedanken zum Ausdruck ein Gedicht aus der „Bierzeitung“ der Abschiedsfeier von Karlsruhe. Es beginnt: „Die Studentenschaft begeistert, *Pfeiffer*, der die Sprache meistert“⁵⁾. Kein Wunder, daß sein Kolleg immer dicht besetzt ist. Wie oft standen die Studenten vor dem überfüllten großen Hörsaal auf der Treppe! Es gingen eben alle hinein und darum gingen nicht alle hinein – in den Hörsaal. Seine Doktoranden und Assistenten weiß *Pfeiffer* zu freudiger Arbeit zu begeistern, ohne besonders an das Pflichtgefühl appellieren zu müssen. Reibungen, wie sie an jedem größeren Institut mit fast naturgesetzlicher Gewißheit sich einzustellen drohen, weiß er durch sein verbindliches Wesen auszuschalten. Das Bonner Institut war einst und ist wieder wegen seiner herzlichen Atmosphäre bekannt. Selbstverständlich ist auch hier das 1933 beginnende Unheil nicht spurlos vorbeigegangen.

Der Schreiber dieser Zeilen freut sich Gelegenheit zu haben, an dieser Stelle, vor einem großen Leserkreis, seinem verehrten

⁵⁾ Die Fortsetzung ist weniger respektvoll aber liebervoll:

„Reden kann er wie ein Wilder, statt Hg sagt er „Quecksilber“, „Fünaff“ ist gut eberfeldisch, wegen „Jamma“ schweig ich still, „Aber warum heißt es „Polver“ und woher kommt das „Nitrüll“?“

Lehrer Dank abstatzen zu können, Dank für die dem jungen Doktoranden und angehenden Privatdozenten in ungewöhnlich großzügiger Weise gewährte Freiheit zur selbständigen Entwicklung, Dank für das gestellte Dissertationsthema, das sich später als Quelle zu einer auch heute noch nicht abgebrochenen Reihe eigener Arbeitsgebiete erweisen sollte, Dank insbesondere für die Hilfe bei der 1938 in schwerer Zeit geheim durchgeföhrten Habilitation nach Zürich, *Pfeiffers* ehemaliger Wirkungsstätte,

wo Herr Prof. *P. Karrer* in menschlich wärmster Weise den Verfasser aufnahm.

Als ältester *Pfeiffer*-Schüler, der die akademische Laufbahn einschlug, darf er sich wohl gestatten, im Namen aller früheren und jetzigen *Pfeiffer*-Schüler dem hochverehrten Lehrer zum 75. Geburtstag neben dem herzlichsten Dank die innigsten Wünsche und Grüße zu übermitteln.

Robert Wizinger-Aust

Komplexverbindungen in der anorganischen Chemie

Von Prof. Dr. FR HEIN, Jena, Chemisches Institut der Universität

Zahlreiche neue Ergebnisse sind erzielt worden und haben zur Abrundung der bisherigen Vorstellungen und zu neuen Erkenntnissen geföhrt. Nach einer allgem. Übersicht kann hier wegen Raumangst nur über die Kohlenoxyd-Komplexe, Stickoxyd-Komplexe, Komplexe in wasseranalogen Lösungssystemen, Komplexkonstitution und Bildung von Metallorganoverbindungen sowie eine kleine Auswahl weiterer wesentlicher Fortschritte berichtet werden.

1. Allgemeines

Die Komplexverbindungen lassen sich bezüglich der Bindungsverhältnisse in Normal- und Durchdringungskomplexe scheiden. Zwischen ihnen existieren die verschiedensten Übergänge. Bei den Normalkomplexen sind die Liganden (Ionen, Dipole) im wesentlichen elektrostatisch an das Zentralion fixiert, d. h., daß im Sinne *Werners* ein allseitig gleichförmig wirkendes Kraftfeld maßgeblich ist und daß, wie *Kossel*, *Magnus* u. a. dargelegt haben, die Kräftebeziehung wie in den Salzen bzw. Ionengittern durch das *Coulombsche* Gesetz geregelt wird. Diese Komplexe sind demgemäß zu einer normal reversiblen und gleichgewichtsmäßigen Sekundärdissoziation befähigt und enthalten daher fast durchweg nur Liganden derselben Art, sofern nicht das Ausmaß der Ionendeformation und der krystallographisch-energetischen Verhältnisse Ausnahmen herbeiföhrt. Typisch ist die leichte Austauschfähigkeit der Liganden, was neuerdings häufig mit radioaktiven Isotopen, z. B. am $K[PbJ_3]$, $K[BiJ_4]$ und $K_2[HgJ_4]$ mit radioaktiven J^- -Ionen, nachgewiesen werden konnte.

Festigkeit und Ausmaß der Koordination sind entscheidend von den Größen der Liganden und Zentralionen abhängig. Damit hängt u. a. zusammen, daß die Neigung zur Komplexbildung von der Stellung im periodischen System bedingt wird, und daß diese Fähigkeit bei den besonders großvolumigen Elementen (Alkali- und Erdalkalimetalle) fast ganz bzw. weitgehend zurücktritt. Die von *Werner* erkannte Bedeutung der Raumverhältnisse für die Koordination war damit verständlich und gleichzeitig war dargetan, daß größere Koordinationszahlen größere Zentralionen voraussetzen (vgl. die Oktammine der Erdalkalien $[MeA_8]X_2$ oder Oktafluoro-Komplexe wie $K_4[PbF_6]$). Für die Festigkeit der Bindung ist natürlich ebenso maßgeblich die Ligandengröße, daneben aber auch die Größe des Dipolmomentes. Deswegen existieren z. B. einerseits viele Fluor- und Chlor-, aber relativ wenig Jod-Komplexe, andererseits gibt es nur wenige Thiohydrat- und Phosphin-Komplexe im Vergleich zu der ungeheuren Zahl der Aquo- und Ammin-Komplexe. Dipollose Moleküle sind nur dann zur Komplexbildung befähigt, wenn durch die Feldwirkung des Zentralions in ihnen ein Moment induziert wird. Sind die Dipole aber sehr sperrig gebaut, so geht die Neigung zur Komplexbildung auch sehr zurück, was z. B. die Dampfspannungen der Methylamine über Nickelcyanid zeigen (*Hertel*). Selbstverständlich beeinflußt die Ligandengröße auch das Ausmaß der Koordination, was u. a. beim Studium der Methylamin-Addition an Lithiumchlorid festgestellt werden konnte (*Simon*).

Komplizierter werden die ganzen Verhältnisse durch die Polarisation bzw. Deformation, die sich sowohl auf Ionen wie auch auf Neutralliganden erstreckt und um so ausgesprochener in Erscheinung tritt, je höher geladen und kleiner einerseits die Zentralionen, und je größer und damit gewissermaßen weicher andererseits die Liganden sind¹⁾.

Die Polarisation ist charakteristisch für die ausgesprochenen Vertreter der Gruppe der Durchdringungskomplexe, die

¹⁾ Vgl. den Aufsatz von *G. Hesse*, S. 237.

auch als typische Komplexverbindungen bezeichnet werden. Bezeichnend für sie ist die oft zu beobachtende Widerstandsfähigkeit (nach *Urbain* „robuste Komplexe“) und die Neigung zu irreversiblen Zersetzen bei mangelnder Fähigkeit zu gleichgewichtsmäßigen Dissoziationen. Sie werden vorzugsweise von Übergangselementen gebildet wie Co, Cr, Fe, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ni, Cu, Ag, Au, indem diese die Tendenz äußern, ihre äußeren Elektronenschalen zu denen der nachfolgenden Edelgase zu kompletieren (*Sidwick*) und dadurch sog. Zwischenschalen auszubilden. Als Liganden kommen daher nur solche in Frage, die in der Lage sind, entweder einzelne Elektronen bzw. Elektronenpaare zur Verfügung zu stellen. Da hierbei aber ebenso wie bei der Bildung der Nichteletrolytmoleküle kein einseitiger Elektronenübergang erfolgt²⁾, vielmehr das im Sinne von *Lewis* bindende Elektronenpaar beiden Partnern mehr oder weniger gleichzeitig angehört, wird hier der Zusammenhalt des Komplexes durch Atombindungen bewirkt. Dies erklärt sowohl die Reaktionsträgheit wie auch die geringe Neigung zur Dissoziation und hat außerdem die wichtige Konsequenz, daß die Bindungen gerichtet sind. Die wellenmechanische Behandlung hat gezeigt, daß nicht nur die Annahme von Elektronenpaaren als Bindungsträgern zu Recht besteht (*Heitler*), sondern daß die Kombination (Hybridisierung) der stabilen Quantenbahnen, die nach dem *Pauli*-Verbot für die Elektronenpaarung verfügbar sind, zu sog. Zwitterbahnen auch die typischen Koordinationszahlen und ihre geometrische Ausrichtung (Tetraeder, Planquadrat, Oktaeder usw.) vorzeichnet (*L. Pauling*). Die Starrheit der Bindung und ihrer Richtung lassen nun auch begreifen, daß beim Aufbau derartiger Komplexe häufig mehrere verschiedenartige Liganden vom Zentralatom fixiert werden können, und daß in solchen Fällen auch Isomeren (geometrische und optische Isomerie, Ionisationsmetamerie und Hydratisomerie, Koordinationsisomerie usw.) sowie Mehrkernkomplexe möglich sind. Zu diesen Durchdringungskomplexen, die sich wegen der Besonderheit ihrer Bindung chemisch vielfach wie organische Substanzen verhalten, gehören vor allem auch die zahlreichen Kobalt-Komplexe. Gerade hier trifft daher die *Wernersche* Vorstellung von dem allseitig gleichförmigen Kraftfeld des Zentralatoms nicht zu.

Das Auftreten der koordinativen Atombindung kann auch an physikalischen Veränderungen sehr deutlich erkannt werden. Erwähnenswert ist u. a. die starke Abstandsverkürzung, die z. B. für den Übergang $[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+}$ in Bezug auf die Co-N-Distanz fast 25% beträgt und dazu führt, daß $[Co(NH_3)_6]J_2$ und $[Co(NH_3)_6]J_3$ fast volumengleich sind. Sehr bezeichnend sind auch die magnetischen Veränderungen, die mit derartigen Vorgängen verbunden sind. So verliert sich z. B. beim Einbau des Fe^{2+} -Ions in Komplexe wie $K_4[Fe(CN)_6]$ und $[Fe(Dipy)_6]Cl_2$ vollständig der Paramagnetismus (ca. 5,3 Bohrsche Magnetonen) dieses Ions, d. h. die betreffenden Komplexe sind diamagnetisch, während die Normalkomplexe wie $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$ und $[Fe(OH_2)_6]SO_4$ denselben Magnetismus (ca. 5,3) zeigen. Die Ursache liegt darin, daß die den Magnetismus des Fe^{2+} -Ions bedingenden ungepaarten Elektronen beim Eintritt

²⁾ Eine gewisse Ausnahme findet sich nur in einzelnen Fällen, z. B. beim NO.