

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 schüchterner, 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 übersiedeln – 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 Mülhausen im Elsaß, der des Instituts B Haruthiun Abeljanz, der aus Armenien stammte. Professor Abeljanz verlangte von jedem Neueintretenden, daß er sich persönlich bei ihm vorstellte. 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 richtungsweisenden Entwurf enthaltenen Prinzipien.

Pfeiffer kehrte nach Bonn zurück, aber nicht, wie 1894 geplant, als Student nach einem Semester, sondern im Frühjahr 1922 als Institutsdirektor. Er hatte sich in Zürich habilitiert, war daselbst Professor geworden, folgte 1916 einem Ruf nach Rostock und 1919 einem solchen nach Karlsruhe. Bald darauf, im Herbst 1921 wurde ihm Kekulé's 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



Privatphoto

stellt fest, daß die Fähigkeit der Zinntetrahalogenide Ammoniak, Amine, Pyridin und Thioäther zu addieren abnimmt in der Reihenfolge SnCl_4 , SnBr_4 , SnJ_4 , sowie von $[\text{Alkyl}]_4\text{SnX}_2$ über $[\text{Alkyl}]_3\text{SnX}$ nach $[\text{Alkyl}]_2\text{Sn}$. 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 $\text{Alkyl} \cdot \text{SnX}_3$ 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 naher 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 Einarbeitung 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.

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. Dittley* 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. Chinonimonium- und Oxoniumstrukturen andere Extremzustände darstellen, zwischen denen sich ein Ausgleich einstellt.

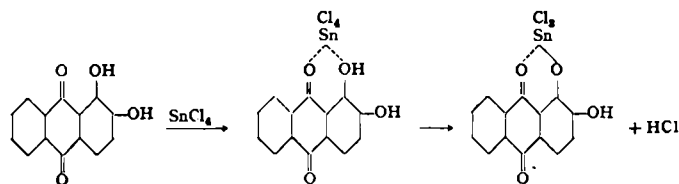
$$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{OH}\cdot\text{ClO}_4}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{R}$$

tieffarbig (Carbenium-Extremform)

$$\text{O}_3\text{Cl}[\text{H}]\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}$$

hellfarbig

In sehr naher Beziehung zu den Untersuchungen über Halochromie stehen die Arbeiten über die Farblacke²⁾ und verwandte cyclische Metallkomplexe. Von grundlegender Bedeutung war die Feststellung, daß Oxycarbonyl-Verbindungen nur dann cyclische Komplexe zu bilden vermögen, wenn sich die Hydroxylgruppe in o-Stellung zur Carbonyl-Gruppe befindet. So wurde beim Alizarin folgende Reaktionsreihe festgestellt:



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

$$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \xrightarrow{\text{AlBr}_3} \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{AlBr}_2 \xrightarrow{\text{AlBr}_3} \text{Br}_2\text{Al}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{AlBr}_2$$

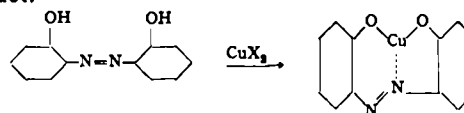
$$+ 2\text{CH}_3\text{Br} \xrightarrow{\text{Hydrolyse}} \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$$

¹⁾ Vgl. *Pflitzner*, dieses Heft, S. 242.

Chemical structures of three 1-methyl-2-substituted-1H-indole derivatives:

- Structure 1: 1-methyl-2-(N-R)-1H-indole
- Structure 2: 1-methyl-2-(N-R)-2-(C-R')-1H-indole
- Structure 3: 1-methyl-2-(N-R)-2-(C-R)-1H-indole (labeled "analog")

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.

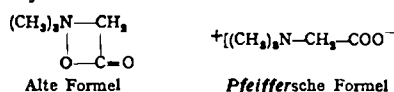


Stereochemisch interessant ist, daß n 2 bis 10 sein kann. *Pfeiffer* hat verwandte Komplexe mit noch weit größerer Ringgliederzahl aufgebaut. Es gibt also in der Komplexchemie wie in der organischen Chemie auch polyatomare Ringsysteme. Tricyclischen Komplexen begegnen wir auch bei den Komplexen der Trilone, 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 befruchtend wirkten.

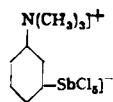
Die tricyclischen Komplexe bilden den Übergang zu den äußerst stabilen tetracyclischen Komplexen der Porphyrine und der Phthalocyanine. In diesem Zusammenhang verdient Erwähnung eine Untersuchung, in der *Pfeiffer* zeigte, daß man in organischen Metallkomplexen mit o-kondensierten Ringsystemen ein Metall 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 Molekelverbindungen 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. Bersin*⁴⁾ berichten. Für die Theorie der Färbvorgänge 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 Alkalisalzen 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 Molekelverbindungen 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 engeren 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 eminenter physiologischer Bedeutung ist die Tatsache, daß in der Eiweißmolekel selbst zwitterionische Strukturen vorhanden sind. *Pfeiffer* hat später auch Komplexe von Betainstruktur aufgebaut, z. B.:



Pfeiffers Bestreben, auch das Gebiet der rein organischen Molekelverbindungen der komplexchemischen Deutung zugänglich zu machen, veranlaßte ihn zu dem grundlegenden Werk „Organische Molekülverbindungen“, das 1922 erschien. Dieses Werk ist eine Fundgrube für interessante Arbeitsthema, 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 chinhydrontartige Verbindungen bilden können. Es darf als ein glücklicher Zufall bezeichnet werden, daß er in der Sammlung des Züricher 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 Chinydronen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe der Phenol-Komponente die Bindung zwischen dem benzenoiden und chinoiden Bestandteil vermittele. Es ergab sich ferner,

daß auch Maleinsäureanhydrid chinhydront-ähnliche Molekelverbindungen zu liefern vermag. Er dehnte die Untersuchung auch auf die Molekelverbindungen 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 Chinhydrone und Molekelverbindungen 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 schnitt er an mit den Untersuchungen der Molekelverbindungen einer Reihe von Arzneimitteln, wobei ihm die von *H. Rheinbold* im Bonner Institut entwickelte Methode der Taupunktsbestimmung gute Dienste leistete. Derartige Molekelverbindungen sind für die heute so beliebten Arzneimittelkombinationen von Bedeutung. Speziell die Frage, ob das Veramon ein Gemisch von Veronal und Pyramidon oder eine Molekelverbindung 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. Werners* „Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie“ heraus. Besonders verdienstvoll ist sein bereits erwähntes Werk „Organische Molekülverbindungen“. 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 „Kobaltlake“ für den Gmelin-Kraut übernommen hat. Durch alle diese Werke hat *Pfeiffer* indirekt die Komplexchemie sehr stark gefördert.

Pfeiffer denkt an seine Züricher Zeit immer mit großer Anhänglichkeit zurück, und er ist seinen Züricher 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 Züricher Privatdozent *W. Dilthey*, Leiter der organischen Abteilung. Ein zweiter ehemaliger Züricher 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 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 liebevoll:

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

⁴⁾ Vgl. S. 246.

Lehrer Dank abtatten 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 durchgeführten Umhabilitation 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 geführt. Nach einer allgem. Übersicht kann hier wegen Raumangel 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 kristallographisch-energetischen Verhältnisse Ausnahmen herbeiführt. 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 große Koordinationszahlen größere Zentralionen voraussetzen (vgl. die Oktamine der Erdalkalien $[MeA_6]X_2$ oder Oktafluor-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 Molekeln 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 Methyamine über Nickeltcyanid zeigen (Hertel). Selbstverständlich beeinflußt die Ligandengröße auch das Ausmaß der Koordination, was u. a. beim Studium der Methylinium-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

auch als typische Komplexverbindungen bezeichnet werden. Bezeichnend für sie ist die oft zu beobachtende Widerstandsfähigkeit (nach Urbain „robuste Komplexe“) und die Neigung zu irreversiblen Zersetzungen 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 komplettieren (Sidgwick) 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 Nichtelektrolytmolekeln 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 Abstandsverringerung, die z. B. für den Übergang $[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_4]^{2+}$ in Bezug auf die Co-N-Distanz fast 25% beträgt und dazu führt, daß $[Co(NH_3)_6]J_2$ und $[Co(NH_3)_4]J_3$ 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 $[Fe(Dipy)_3]Cl_2$ 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

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

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