

## Die Entwicklung der Valenzlehre und ALFRED WERNER\*

Von G. SCHWARZENBACH

Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich (Schweiz)

Unter Valenzlehre versteht man die Vorstellungen, Regeln und Gesetze, welche die chemische Bindung betreffen. Das Wort Valenz wird erst 1865 erstmals erwähnt<sup>1</sup>, nachdem man um die Mitte des letzten Jahrhunderts die Möglichkeit erkannt hatte, die Verbindungsbildung der Atome mit einer Zahl, der Wertigkeit, zu charakterisieren. Die ersten Vorstellungen über die Natur der Kräfte zwischen den Atomen sind aber schon 50 Jahre vorher entstanden. Sie tauchten auf, sobald JOHN DALTON die Atomtheorie aufgestellt hatte.

Figur 1 zeigt einige der von DALTON verwendeten Atomzeichen aus seinem Buch «A New System of Chemical Philosophy», welches 1808 erschien. Im Jahrhundert vorher, während der sog. Phlogistonepoche, hatte man die hauptsächlichsten chemischen Grundstoffe erkannt, etwa 30 Metalle und 10 Nichtmetalle, und gefunden, dass man diese Elemente nicht ineinander umwandeln kann. DALTON brachte die altgriechische Idee<sup>2</sup> vom Atom mit dieser chemischen Erfahrung in Beziehung, indem er annahm, dass es ebenso viele Atome geben würde wie Elemente, was ihm eine einleuchtende Erklärung für die stöchiometrischen Gesetze erlaubte, die entdeckt worden waren, nachdem LAVOISIER die Waage in die Chemie eingeführt hatte. Die Figur zeigt nur die Atome von 3 der damals bekannten etwa 40 Elemente: Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und macht deutlich, wie sich DALTON das Zustandekommen von Verbindungen vorstellte.

Es ist klar, dass folgende Frage auftauchen musste: Welche Atome können sich miteinander verbinden und in welchen Verhältnissen? Die Stöchiometrie beweist, dass die Atome nur in bestimmten und nicht in beliebigen Zahlenverhältnissen zusammentreten, und dann zeigte die Erfahrung auch, dass sich gewisse Atome bevorzugt miteinander verbinden und andere weniger gern oder überhaupt nicht. Metalle reagieren mit Nichtmetallen meist unter Feuererscheinung, während die Nichtmetalle sich miteinander nicht oder doch viel weniger energisch verbinden. Beim Mischen flüssiger Metalle entstehen meist ohne sichtliche Wärmeentwicklung Legierungen, so dass man annahm, dass dabei keine Verbindungsbildung stattfinden würde. Es ist deshalb auch heute leicht verständlich, dass man zunächst zur Überzeugung kam, dass sich nur Elemente

miteinander verbinden könnten, welche eine gewisse Gegensätzlichkeit zueinander aufweisen. Gegensätzlich sind Metalle und Nichtmetalle, aber der Übergang von der einen zur andern dieser Gruppen ist fliessend. Man kann den Verhältnissen nur gerecht werden, wenn man die Elemente in eine Reihe ordnet, indem man etwa die typischen Nichtmetalle an den Anfang setzt und diejenigen mit weniger ausgesprochenem Nichtmetallcharakter folgen lässt, dann einen Übergang zu den Metallen erzeugt und schliesslich bei den Elementen mit stärkstem Metallcharakter endet. Zwei herausgegriffene Elemente werden sich dann um so lieber miteinander verbinden, je weiter sie voneinander entfernt sind in dieser Anordnung.

Das ist der wesentliche Inhalt der Lehre von BERZELIUS, welcher zwischen 1810 und 1840 die unbestrittenen Autorität in der Chemie gewesen ist. Er begann seine experimentellen Untersuchungen als Elektro-

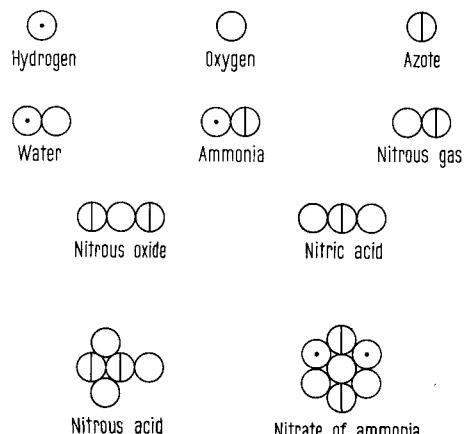


Fig. 1. Atomvorstellungen von JOHN DALTON 1808.

\* 8. Paul-Karrer-Vorlesung, gehalten am 22. Juni 1966 zum Anlass der hundertsten Wiederkehr des Geburtstages von ALFRED WERNER, dem Vorgänger von Professor Karrer auf dem Lehrstuhl für Allgemeine Chemie der Universität Zürich.

<sup>1</sup> A. W. HOFMANN, *An Introduction to Modern Chemistry* (London 1865).

<sup>2</sup> Über die Atomlehre vor und nach Dalton, s. DOUGLAS MCKIE, *Endeavour* 25, 13, (1966).

chemiker. Als VOLTA, auf Grund der Entdeckung GALVANIS, in der sog. Voltasäule die erste ergiebige Elektrizitätsquelle schuf<sup>3</sup>, war BERZELIUS etwa 20 Jahre alt. Schon 2 Jahre später führte er im Haus eines begüterten Freundes die ersten Elektrolysen<sup>4</sup> aus, noch bevor DAVY 1806 die freien Alkalimetalle erhielt. Diese damals ganz neue Methode wurde von BERZELIUS systematisch als Forschungsmittel eingesetzt. Einerseits erreicht man bei der Elektrolyse eine Zerlegung chemischer Verbindungen, und andererseits entsteht in der Voltasäule durch chemische Verbindungsbildung Elektrizität. Das führte BERZELIUS zur Ansicht, dass jede Verbindungsbildung zwischen Atomen eine elektrische Ursache habe und die Gegensätzlichkeit von Metallen und Nichtmetallen elektrischer Natur sei. Da die Metalle bei der Elektrolyse an der negativen und die Nichtmetalle an der positiven Elektrode abgeschieden werden, bezeichnete er die Metallatome als positiv und die Nichtmetallatome als negativ polarisiert. Diese Vorstellung ist physikalisch unbefriedigend; man darf aber nicht vergessen, dass sie entwickelt worden ist, bevor das Coulombsche Gesetz entdeckt und als über das Wesen der Elektrizität praktisch noch nichts bekannt war. Insgesamt sind die Atome natürlich ungeladen, so dass BERZELIUS annehmen musste, dass der Unterschied zwischen den Atomen von Metallen und Nichtmetallen auf einer verschiedenen Polarität beruhe. Er stellte sich vor, dass die Metallatome einen lokalisierten positiven Pol besitzen, während die negative Elektrizität diffus über das Atom verteilt sei. Umgekehrt weisen seine Nichtmetallatome einen negativen Pol auf mit diffus verteilter positiver Elektrizität zur Kompensation der Ladung. Diese positive bzw. negative Polarität konnte man sich als in verschiedenem Ausmass ausgeprägt denken und sich einen kontinuierlichen Übergang von positiv polar zu negativ polar vorstellen, entsprechend dem Übergang von den Metallen zu den Nichtmetallen. Die Tabelle I zeigt, wie BERZELIUS die damals bekannten Elemente anordnete, die Nichtmetalle in der Reihenfolge abfallender negativer und die Metalle in derjenigen steigender positiver Polarität<sup>5</sup>.

Es ist interessant, diese Reihe aus den Jahren 1840 mit derjenigen zu vergleichen, die wir erhalten, wenn wir dieselben Elemente nach PAULINGS Elektronegativitätszahlen ordnen, welche etwa 100 Jahre jünger sind<sup>6</sup>. Die Ähnlichkeit ist auffallend und natürlich nicht zufällig. In beiden Reihen stehen zwei Elemente um so weiter auseinander, je grösser ihre Tendenz ist, sich miteinander zu verbinden, und sowohl BERZELIUS als auch PAULING verwenden als Kriterium für diese Tendenz die Wärmetönung der betreffenden Reaktion. Natürlich hatte BERZELIUS um 1840 keine auch nur einigermassen zuverlässigen Werte von Bildungsenthalpien zur Verfügung, so dass er die Stellung eines Elementes in seiner Reihe lediglich abschätzen konnte. Um die Stellung der Elemente zu finden, verwendet er

deshalb noch andere Kriterien, vor allem die Acidität und Basizität der betreffenden Oxide, denn die Nichtmetalle bilden saure und die Metalle basische Oxide. Das macht es verständlich, dass Cr, V, Sb und Ti bei BERZELIUS unter den negativ polaren Elementen stehen, da Chromate, Vanadate, Antimonate und Titanate bekannt waren. Bemerkenswert ist die Stellung des Wasserstoffs in der Reihe von BERZELIUS, weil er den Übergang zwischen Nichtmetallen und Metallen bewerkstelligt, was er ja auch in der Elektronegativitätsreihe von PAULING tut. In beiden Reihen steht er in der Nähe von Kohlenstoff, etwas auf der metallischen Seite.

Dass man im Verlauf von etwa 150 Jahren immer wieder versucht hat, die Elemente in eine solche Reihe zu setzen, wie es BERZELIUS das erste Mal machte, beweist, dass die als Ordnungsprinzip dienende Eigenschaft – metallisch-nichtmetallisch – chemisch von grundlegender Bedeutung ist. Es ist aber sehr schwer anzugeben, was die Stellung des Elementes in einer solchen Reihe atomphysikalisch bedeutet. Dass die polarisierten Atome von BERZELIUS physikalischer Unsinn sind, habe ich schon bemerkt. Wir haben aber auch heute keine befriedigende Deutung, denn wie PAULING, ausgehend vom modernen, quantenmechanisch beschriebenen Atom die Elektronegativitätszahl ableitet, indem er die Bindungsenergien in einen covalenten und einen ionischen Anteil aufspaltet und über beide Teile weitgehend willkürliche Annahmen macht, ist eine Geschichte, welche man vor einem Publikum, in dem auch Physiker sitzen, nur unter Erröten erzählen kann. Man kann zwar auch eine physikalisch sauber definierte Grösse als Elektronegativität bezeichnen, wie z. B. das Mittel aus Ionisierungsspannung und Elektronenaffinität nach Mulliken. Mit einer solchen Grösse ist aber

Tabelle I. Polaritätsreihe von BERZELIUS 1843

Polarität negativ → abfallend

O S N F Cl Br J P As Cr B C Sb TeV Ti Si H

Polarität positiv → steigend

H Au Pt Hg Ag Cu Bi Sn Pb Cd Co Ni Fe Zn Mn  
Al Mg Ca Sr Ba Li Na K

PAULING 1939 → fallende Elektronegativität

F O N Cl Br J S C Au Pt P Te H  
As B Sb Hg Ag Cu Bi Si Sn Pb Co Ni Fe Cd ZnV  
Cr Ti Mn Al Mg Li Ca Sr Ba Na K

<sup>3</sup> ALESSANDRO VOLTA hat im Juni 1800 dem damaligen Präsidenten der Royal Society von der Erfindung briefliche Mitteilung gemacht.

<sup>4</sup> BERZELIUS und HISINGER, Gehlen's Allg. J. Chemie, Leipzig (1803).

<sup>5</sup> J. J. BERZELIUS, *Lehrbuch der Chemie* (Dresden und Leipzig 1843/45), 5. Auflage.

<sup>6</sup> L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, 1939).

dem Chemiker nicht gedient, weil man die Elektronenaffinität nur für ganz wenige Nichtmetalle kennt.

Ich kann hier vielleicht bemerken, dass es neben der Elektronegativität noch eine Reihe weiterer valenzchemischer Begriffe gibt, deren physikalische Deutung Mühe bereitet. Chemisches Denken ist eben auch heute noch recht verschieden vom physikalischen Denken. Die Valenzlehre erstrebt eine Ordnung der chemischen Erscheinungswelt, und ihre Aussagen haben als Ordnungsprinzipien allergrösste Wichtigkeit. Was diese Ordnungsprinzipien atomphysikalisch bedeuten, dafür interessiert sich der erwachsene Chemiker eigentlich nur nebenbei. Andererseits gelingt es der Atomphysik auch heute nicht, dem Chemiker die Ordnungsprinzipien zu liefern, ohne bei der chemischen Valenzlehre Anleihen zu machen.

Deshalb dürfen wir das System von BERZELIUS nicht einfach damit abtun, dass wir seine polarisierten Atome als physikalisch unmöglich bezeichnen, sondern wir müssen sehen, was es als Ordnungsprinzip leistet. Ich habe schon erwähnt, dass seine Reihen die Fähigkeit abschätzen lassen, mit der zwei beliebig herausgegriffene Elemente sich zu der betreffenden binären Verbindung vereinigen. Nach BERZELIUS handelt es sich dabei um die Kompensation elektrischer Polaritäten. Es ist zu beachten, dass BERZELIUS keine Aussagen macht über die Stöchiometrie der Reaktionen, sondern lediglich über die Intensität, mit der diese ablaufen. Die Frage, warum sich Schwefel mit 4 oder 6 Äquivalenten Sauerstoff verbindet, Natrium und Fluor aber nur mit je einem Äquivalent, wird von ihm nicht beantwortet. Er ist offenbar nicht besonders verwundert darüber, dass es sowohl  $\text{FeCl}_2$  als auch  $\text{FeCl}_3$  gibt, indem er einfach annimmt, dass im Eisendichlorid die Polarität des metallischen Atoms etwas unter- und im Trichlorid etwas überkompensiert sei. Die Kompensation der Polaritäten ist im allgemeinen unvollständig, so dass die binären Verbindungen noch Restpolaritäten besitzen, und diese Ansicht ermöglicht es BERZELIUS, das Zustandekommen der Verbindungen höherer Ordnung zu deuten. Schwefeltrioxid als eine Verbindung zweier Nichtmetalle hat eine stark negative Restpolarität, während Natriumoxid eine positive Restpolarität besitzt. Deshalb reagieren diese zwei binären Verbindungen miteinander zu einem ternären Oxid, dem Natriumsulfat.

Die Prozesse der Bildung binärer Verbindungen und deren Vereinigung zu ternären und allgemein zu Verbindungen höherer Ordnung sind nach BERZELIUS eine stufenweise Neutralisation von Polaritäten. Man beachte, dass seine Theorie auch die Elektrolyseerscheinungen erklärt, denn die meisten Reaktionen in Tabelle II lassen sich durch Elektrolyse rückgängig machen: Wenn man eine wässrige Lösung von Glaubersalz elektrolysiert, entsteht an der Kathode Natronlauge und an der Anode Schwefelsäure; bei der Elektrolyse geschmolzener Natronlauge entsteht nach

DAVY Natrium und Sauerstoff und bei der Elektrolyse von konzentrierter Schwefelsäure Schwefel und Sauerstoff.

Die weiteren Beispiele von Tabelle II zeigen, dass es BERZELIUS keine Mühe machte, die Bildung von Chlorosalzen zu formulieren und diejenige von Salzhydraten und Ammoniakaten. Es ist bemerkenswert, dass es einige Jahrzehnte später grosse Schwierigkeiten bereitete, die Existenz dieser zahlreichen Doppelhalogenide, Hydrate und Ammoniakate zu verstehen.

Das sind die Leistungen der Lehre von BERZELIUS; sehen wir nun aber auch, wo sie versagte. Nach ihr ist es unmöglich, dass sich zwei gleiche Atome miteinander verbinden. Gerade das ist aber schon sehr früh von AVOGADRO<sup>7</sup> postuliert worden. Er zeigte schon 1811, dass die einige Jahre früher von GAY-LUSSAC entdeckte Volumstöchiometrie nur bedeuten könne, dass gleiche Volumina verschiedener Gase unter gleichen Bedingungen gleich viel kleinste Teilchen enthalten und dass diese Teilchen auch bei den Elementen keine Einzelatome, sondern Doppelatome sein müssten, also  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  usw. Da die Chemiker jener Zeit aber so dachten wie BERZELIUS, wurde diese wichtige Arbeit von niemandem beachtet, bis 50 Jahre später ein neues valenzchemisches Denken zum Durchbruch gekommen war.

In der Zeit von etwa 1840 bis 1860 wurde die dualistische Valenzlehre von einer unitarischen abgelöst. BERZELIUS behauptet, dass sich nur entgegengesetzt polare Atome miteinander verbinden können und stellte sich vor, dass in der Verbindung alle Atome positiver Polarität alle Atome negativer Polarität festhalten, ähnlich wie wir uns heute ein aus Ionen bestehendes Salzgitter vorstellen. Nach der neuen Lehre sind die Atome miteinander zu einem Molekül verknüpft, und auf den Gegensatz metallisch-nichtmetallisch muss man nicht mehr achten, denn man darf sowohl gleich- als auch andersartige Atome zusammenbinden. Mit dieser unitarischen Valenzlehre sind die von AVOGADRO postulierten Moleküle gasförmiger Elemente nicht mehr im Widerspruch.

Tabelle II. Verbindungsbildung nach BERZELIUS

Element (1)	+	Element (2)	=	Binäre Verb.	
Binäre Verb. (1) + Binäre Verb. (2) =		Ternäre Verb.			
positiv	negativ		positiv	negativ	
S	+ 3 O	= $\text{SO}_3$	Pt	+ 4 Cl	= $\text{PtCl}_4$
2 Na	+ O	= $\text{Na}_2\text{O}$	K	+ Cl	= $\text{KCl}$
$\text{Na}_2\text{O}$	+ $\text{SO}_3$	= $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$	2 KCl	+ $\text{PtCl}_4$	= 2 $\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$
Fe	+ 3 Cl	= $\text{FeCl}_3$	Ni	+ O	= $\text{NiO}$
2 H	+ O	= $\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiO}$	+ $\text{SO}_3$	= $\text{NiO} \cdot \text{SO}_3$
$6\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3$	= $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		6 $\text{NH}_3$	+ $\text{NiO} \cdot \text{SO}_3$	= $\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 6\text{NH}_3$

<sup>7</sup> A. AVOGADRO, *Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les propositions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons*, J. Physique 73, 58 (1811).

Der Wandel von der dualistischen zu der unitarischen Valenzlehre hängt mit der Entwicklung der organischen Chemie zusammen. Bis 1828, dem Jahr, in dem es WÖHLER gelang, den Harnstoff zu synthetisieren<sup>8</sup>, entstammten alle organischen Verbindungen dem Pflanzen- und Tierreich, und man glaubte, dass zu deren Bildung die lebende Zelle unerlässlich sei. Dann aber lernte man die Naturprodukte nicht nur umzuwandeln, sondern auch ganz neue organische Verbindungen künstlich herzustellen: Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren, Ester, Amine, organische Schwefel- und Halogenverbindungen usw. Nur mit Hilfe gezwungener Annahmen gelang es BERZELIUS, diese vielen Stoffe in sein dualistisches System einzugliedern. Besonders krass zeigte sich die Unzulänglichkeit, als DUMAS<sup>9</sup> Ende der 30er Jahre zeigte, dass der vornehmlich positiv polare Wasserstoff in Carbonsäuren durch das negativ polare Chlor ersetzt werden kann, ohne dass sich dabei der Charakter der Verbindung ändert.

Ein Vorläufer der unitarischen Valenzlehre war die Typentheorie GERHARDTS, ein formales Substitutionsschema, welches die organischen Verbindungen mit Erfolg abzuleiten gestattete. In diesem Schema bilden zwei Äquivalente Sauerstoff und drei Äquivalente Stickstoff eine formale Einheit, die sich später als die Atome dieser Elemente entpuppte. Bevor die Hypothese von AVOGADRO akzeptiert wurde, hatte man nämlich keine sichere Kenntnis der Atomgewichte, sondern man kannte nur Äquivalentgewichte. Die molekulare Einheit tritt nun aber chemisch in Erscheinung in den in der Typenformel vereinigten Äquivalenten, und es zeigte sich, dass solche Gewichtsmengen verschiedener Verbindungen, welche der Typenformel entsprechen, im Gaszustand bei gleichem Druck und Temperatur, gleiche Volumina einnehmen. Derart überzeugte man sich von der Richtigkeit der Hypothese von AVOGADRO, die eine weitere Stütze in den Arbeiten von CLAUSIUS fand, dem es 1858 gelang<sup>10</sup>, die Gasgesetze mit Hilfe der Vorstellung frei im Raum beweglicher Teilchen abzuleiten. Die Entwicklung der unitarischen Valenzlehre hängt entscheidend mit der Entdeckung der Molekel zusammen und der Möglichkeit der Bestimmung ihres relativen Gewichtes aus der Dampfdichte. Erst das führte zur Kenntnis der Atomgewichte, da diese die kleinste Gewichtsmenge des Elementes sind, welche in einem Mol vorkommt.

Ein 1860 in Karlsruhe durchgeföhrter und vom jungen KEKULÉ organisierter Chemikerkongress<sup>11</sup>, auf dem CANNIZZARO den Ideen seines Landsmannes AVOGADRO zum Durchbruch verhalf, brachte den endgültigen Sieg der unitarischen Valenzlehre über die Ansichten von BERZELIUS. Die neue Lehre entstand gleichzeitig in verschiedenen Köpfen, und neben KEKULÉ sind vor allem auch COUPER und BUTLEROV zu nennen. Nach ihr sind die Atome mit Haftstellen ausgerüstet, deren Anzahl von KEKULÉ Atomizität des Atoms ge-

nannt wurde und für die sich dann der von HOFMANN geprägte Ausdruck Valenz oder Wertigkeit<sup>1</sup> einbürgerte. Um die Verbindungen abzuleiten, muss man einfach die Haftstellen zusammenfügen und darauf achten, dass deren keine frei bleibt. Sowohl gleichartige als auch andersartige Atome darf man fast beliebig miteinander verknüpfen, und es ist nicht mehr darauf zu achten, ob sie metallisch oder nichtmetallisch sind. Zwei Atome können sich auch gegenseitig zwei oder drei Valenzen absättigen, wobei Doppel- und Tripelbindungen entstehen.

Es ist zu beachten, dass über die bei BERZELIUS im Zentrum stehende Frage, ob eine Verbindung mit grosser Vehemenz entsteht, oder ob sie sich schwierig oder eventuell überhaupt nicht bildet, von der unitarischen Valenzlehre keinerlei Aussage gemacht wird. Auf die auffallende Tatsache der Selektivität wird also keinerlei Rücksicht genommen. Dafür wird nun aber durch die Wertigkeitszahlen der Stöchiometrie Rechnung getragen.

Die Schöpfer der unitarischen Valenzlehre waren überaus vorsichtig, eine physikalische Interpretation der postulierten chemischen Bindung zu geben. FRANKLAND sagt 1861, dass er nicht an eine materielle Verknüpfung der Atome glaube, sondern eher dazu neige, die Atomkombination sich wie ein Sonnen-Planeten-System vorzustellen<sup>12</sup>. Aus den Formeln jener Zeit geht sofort hervor, dass es sich um ein Schema zur Ableitung der Verbindungen handelt, denn man kann sich die Atome und die Haftstellen irgendwie vorstellen<sup>13</sup>.

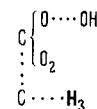


Fig. 2. Essigsäure nach Couper 1858.

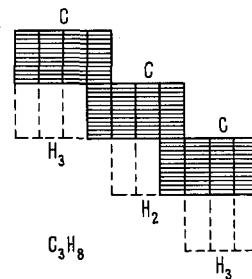


Fig. 3. Glyptische Formel von Propan nach WURTZ 1863.

<sup>8</sup> F. WÖHLER, Über künstliche Bildung des Harnstoffes, Annln Physik 12, 253 (1828).

<sup>9</sup> J. B. DUMAS, Mémoire sur la constitution de quelques corps organiques et sur la théorie des substitutions Annln Pharmacie 32, 101 (1839); 33, 179 (1840).

<sup>10</sup> R. J. G. CLAUSIUS, Die kinetische Theorie der Gase Annln Physik 103, 644 (1858).

<sup>11</sup> A. STOCK, Der internationale Chemikerkongress in Karlsruhe, 3.-5. September 1860, vor und hinter den Kulissen (1933).

<sup>12</sup> W. G. PALMER, A History of the Concept of Valency to 1930 (Cambridge University Press 1965).

<sup>13</sup> F. EPHRAIM, Chemische Valenz- und Bindungslehre (Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928).

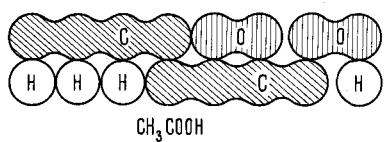
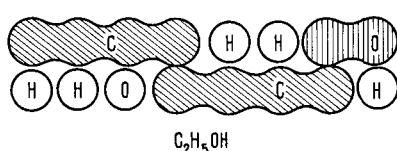


Fig. 4. Formeln von Aethanol und Essigsäure nach KEKULÉ 1865.

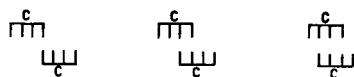


Fig. 5. Formeln für Aethan, Aethylen und Acetylen nach WILBRAND 1865.

Mit diesen um 1860 entstandenen Formeln lässt sich die Verbindungsfolge der das Molekül zusammensetzenden Atome darstellen, d. h. sie machen deutlich, wieviele C-Atome jeweils untereinander verknüpft sind und welche Haftstellen Wasserstoff, Sauerstoff oder andere Atome festhalten. Um 1874 wird dann darüber hinaus postuliert, dass die vier vom Kohlenstoff ausgehenden Bindungen nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet seien. Diese Annahme stammt von VAN 'THOFF<sup>14</sup> und LE BEL<sup>15</sup> und fand bald eine wesentliche Stütze in den Arbeiten von WISLICENUS<sup>16</sup>. Sie begründet die Stereochemie und wurde aufgestellt, um gewisse Isomeriearten zu erklären, nämlich die optischen Antipoden bei spaltbaren Verbindungen und die *cis-trans*-Isomerie bei gewissen Äthylenderivaten und zyklischen Verbindungen. Das Postulat von gerichteten Valenzen machte es auch verständlich, dass man zwei C-Atome einfach, doppelt und dreifach, aber nie vierfach miteinander verknüpfen kann, denn es gibt keine bestandfähige  $\text{C}_2$ -Moleköl.

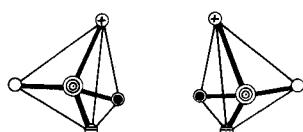


Fig. 6. Deutung der optischen Antipoden (VAN 't HOFF, LE BEL).

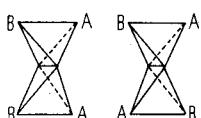


Fig. 7. Deutung der *cis*- und *trans*-Isomerie (WISLICENUS).

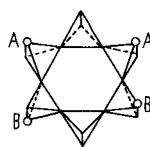


Fig. 8. *cis-trans*-Isomerie bei alicyclischen Verbindungen.

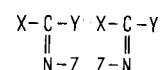
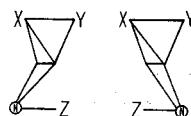


Fig. 9. Deutung der Isomeren Syn- und Anti bei Oximen (HANTZSCH, WERNER).

Damit ist 1875 die sogenannte klassische Valenzlehre fertig ausgebildet. Nach ihr gehen vom Atom im Raum gerichtete Einzelkräfte aus, welche andere Atome, gleichartige und andersartige, festhalten können. Die einzige experimentelle Basis der Lehre ist die Zahl der bestandfähigen Verbindungen, und es waren fast ausschliesslich organische Substanzen, die als Grundlage dienten. Alle bekannten organischen Stoffe fügten sich dem Schema zwanglos ein, und man erkannte deren genetische Zusammenhänge. Es liessen sich aber auch neue Verbindungen vorhersagen, so dass das Schema wie ein Schlüssel wirkte, welcher den Zugang zur organischen Chemie öffnete. Man lernte die schematisch abgeleiteten Verbindungen dann auch meistens tatsächlich herstellen, so dass die Zahl der bekannten organischen Stoffe rasch anstieg und bald in die Hunderttausende ging und die Zahl der bekannten anorganischen Substanzen weit hinter sich liess. In diese Zeit des raschen Ausbaus der organischen Chemie gehen auch die Anfänge der organisch-chemischen Industrie zurück, was zweifellos mit der Geburt der klassischen Valenzlehre zusammenhängt und ein eindrückliches Beispiel der auch wirtschaftlichen Fruchtbarkeit theoretischer Überlegungen ist.

Die grossen praktischen Erfolge machen es verständlich, dass sich fast alle Chemiker nach 1860 der organischen Chemie zuwandten. Die anorganische Chemie blieb an den meisten Hochschulen nur noch als Unterrichtsfach, und man zwangte auch ihre Erscheinungen in das gleiche Valenzschema, das sich als so erfolgreich gezeigt hatte. Nach dieser klassischen Auffassung bestehen auch die Metallverbindungen aus Molekülen, in denen die Atome in derselben Art und Weise miteinander verknüpft sind wie in organischen Verbindungen. Ein Halogenatom kann wieder nur ein einziges anderes Atom binden, was für die Chloride zu den Formeln der Tabelle III führt, und in den Metalloxiden ist der Sauerstoff gebunden wie in Äthern und Ketonen.

<sup>14</sup> J. H. VAN 't HOFF, *La Chimie dans l'Espace* (Rotterdam 1875).

<sup>15</sup> J. A. LE BEL, Bull. Soc. chim. 22, 337 (1874).

<sup>16</sup> J. WISLICENUS, Ber. d. dt. chem. Ges. 21, 581 (1888).

Diese Formeln geben zwar die stöchiometrische Zusammensetzung richtig wieder, man postuliert damit aber das Vorkommen von Molekülen, für deren Existenz man keinerlei Beweise hatte, weil die Metallverbindungen erst bei 1000 und mehr Grad verdampfen, so dass keine Molgewichte bestimmt werden können. Bei diesen hohen Temperaturen, bei denen die Metallverbindungen zu verdampfen beginnen, sind fast sämtliche organischen Moleküle schon längst in die Brüche gegangen. Niemand scheint aber aus dieser Tatsache den logischen Schluss gezogen zu haben, dass in den Metallverbindungen eventuell gar keine Moleküle vorgebildet sein könnten und diese erst bei der Zerstörung der ursprünglichen Struktur entstehen. Das Postulat, dass auch die Metallverbindungen aus Molekülen aufgebaut seien, blieb bis gegen 1915 unangefochten, d. h. bis zum Erscheinen der ersten röntgenographischen Arbeiten von BRAGG<sup>17</sup>.

Es waren die Elektrolyte, welche zuerst die Unzulänglichkeit der klassischen Valenzlehre offenkundig werden liessen. Wie ARRHENIUS 1887 zeigte<sup>18</sup>, kommen in wässrigen Elektrolytlösungen frei bewegliche und voneinander unabhängige Ionen vor, denn nur mit dieser Annahme liess sich die Leitfähigkeit und das kryoskopische Verhalten solcher Lösungen quantitativ deuten. Dies ist aber natürlich unvereinbar mit dem Bild miteinander verknüpfter Atome, und der Sturm der Entrüstung, welchen die Ionentheorie bei vielen Chemikern hervorrief, ist leicht verständlich. Mit den Plus- und Minuszeichen auf den Ionen taucht ja in der Tat der Dualismus wieder auf, den man mit BERZELIUS begraben zu haben glaubte. Aber die Tatsachen liessen sich nicht wegdiskutieren, und zudem brachte die Ionentheorie das Verständnis für die Erscheinungen der Elektrolyse, der Faradayschen Gesetze und der galvanischen Stromerzeugung. In den Händen von HELMHOLTZ und NERNST wurde die Elektrochemie in wenigen Jahren zu einer exakten Wissenschaft.

Die Tatsachen der Elektrochemie sind in der Tat unvereinbar mit der unitarischen Valenzlehre, und die Anorganiker, welche nach 1887 die Wertigkeit der Elemente in den Verbindungen als Ionenladung zu interpretieren anfingen, kehrten tatsächlich zu einem dualistischen System zurück. Man gab sich aber grosse Mühe, diese Rückwendung zu BERZELIUS nicht offenkundig werden zu lassen. Der Glaube, dass alle Verbindungen, auch diejenigen der Metalle, aus Molekülen bestehen würden, war zu tief verwurzelt. So wurde denn im allgemeinen die unitarische Valenzlehre auch für den Bereich der anorganischen Stoffwelt beibehalten, und man hatte sich lediglich an die merkwürdige Tatsache zu gewöhnen, dass die Moleküle von Säuren, Basen und Salzen in wässriger Lösung in Ionen zerfallen. Die interionischen Kräfte zwischen den Ionen täuschten ja auch eine nur teilweise Dissoziation bei den starken Elektrolyten vor; ARRHENIUS spricht deshalb von einem Gleichgewicht zwischen Salzmolekülen

und Ionen, so dass man zunächst glaubte, den Beweis für das Vorhandensein von Molekülen auch bei den Salzen erbracht zu haben:



Das ist die Situation, in welche ALFRED WERNER während seines Studiums hineinwächst. Da er in organischer Chemie doktoriert, lernt er die Vorzüge der unitarischen Valenzlehre gut kennen. In seiner Doktorarbeit<sup>19</sup> über die Stereochemie des Stickstoffs hat er die Lehre von den Valenzen als gerichtete Einzelkräfte in einem wichtigen Punkt noch ausgebaut. (Syn- und Antiformen bei Oximen, s. Figur 9.) Zugleich hat er aber ein offenes Auge für die Mängel des KEKULÉ-VAN'T HOFF-Schemas. Was ihn stört, ist aber nicht der erwähnte, mit der Ionentheorie erfolgte Einbruch des Dualismus in das unitarische System, d. h. die Schwierigkeit, sich vorzustellen, dass zwei durch die Valenzkraft verknüpfte Atome sich als Ionen trennen. WERNER möchte sich nämlich überhaupt keine Bilder von den Atomen und den zwischen ihnen wirkenden Kräften machen. Das entspricht dem Geist vor der Jahrhundertwende, wo WILHELM OSTWALD die reale Existenz von Atomen überhaupt leugnete. Nach WERNER kann die Valenzlehre nur ein Ordnungsschema sein, welches eine Ökonomie des Denkens und Beschreibens der chemischen Phänomene ermöglicht<sup>20</sup>. Weil er es streng vermeidet, über die Natur der Atome und der Valenzkräfte irgendwelche Aussagen zu machen, sind seine Arbeiten oft schwer verständlich; man kann ihm andererseits dafür nie vorwerfen, atomphysikalisch

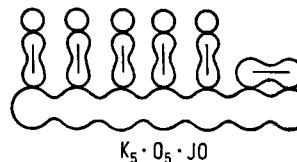


Fig. 10. Klassische Formel für Kaliumperiodat mit Atomzeichen von Kekulé<sup>21</sup>.

Tabelle III. Klassische Strukturformeln anorganischer Verbindungen

Na-Cl	Cl-Mg-Cl	Na-O-Na	Mg=O
			O=Al-O-Al=O
			B≡N
		Hg=S	S=Pt=S

<sup>17</sup> W. H. BRAGG und W. L. BRAGG, Z. anorg. Chem. 90, 153, 169, 182, 185, 235, 246, 270, 277 (1914).

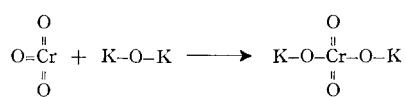
<sup>18</sup> S. ARRHENIUS, Z. phys. Chem. 1, 631 (1887).

<sup>19</sup> A. HANTZSCH und ALFRED WERNER, Über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen, Ber. dt. chem. Ges. 23, 11 (1890).

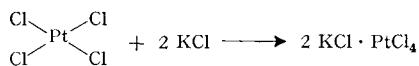
<sup>20</sup> A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (Braunschweig 1905), Vorwort.

unhaltbare Aussagen gemacht zu haben. WERNER bemängelt an der Valenzlehre, mit der er aufwuchs, als Klassifikationsschema zu versagen, weil sie den Verbindungen höherer Ordnung nicht Rechnung zu tragen vermag, welche, wie WERNER sagt, etwa  $\frac{3}{4}$  aller anorganischen Verbindungen ausmachen.

Wir sind den Verbindungen höherer Ordnung schon begegnet, und ich erwähnte, dass sie für das dualistische System von BERZELIUS keine Schwierigkeit bedeuteten (Tabelle II). Die unitarische Lehre steht ihnen aber hilflos gegenüber, wenn man von den Addukten zwischen basischen und sauren Oxiden absieht. Für die sich bei deren Bildung abspielende Reaktion, der vielleicht wichtigste und am besten bekannte Neutralisationsprozess, hatte auch das Kekulé-System eine Formulierungsmöglichkeit. Eine der zwei Bindungen, mit denen der Sauerstoff im sauren Oxid an das Zentralatom geknüpft erscheint, kann man lösen, ohne dass die Molekel dabei auseinanderbricht, und derart entstehen freie Valenzen, mit denen die Atome des basischen Oxides gebunden werden können, z. B.:



Diese Formulierung lässt sich aber nicht anwenden, wenn sich zwei Chloride miteinander verbinden:

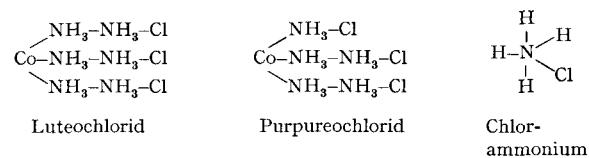


Eine solche Addition ist nach der klassischen Valenzlehre ganz unverständlich, was wirklich ein schwerwiegendes Unvermögen der Theorie ist, da die Zahl der bekannten Chlorosalze derjenigen der Sauerstoffsalze kaum nachsteht. Ebenso gibt es Hunderte von Fluoro-, Bromo- und Jodosalzen und auch analoge Doppelnitrite, Doppelnitrate, Doppelsulfate usw.

Schwermetallverbindungen kristallisieren aus Wasser gewöhnlich als Hydrate, z. B.:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , und aus ammonikalischer Lösung entstehen vielfach Ammoniakate, wie  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Auch für diese Verbindungen höherer Ordnung hat die Valenzlehre um 1890 keinerlei Verständnis. KEKULÉ zählte sie zu den Molekülverbindungen und wollte damit ausdrücken, dass es sich nur um lose Addukte zwischen fertigen Molekülen handle, also um nebensächliche Dinge. Es ist richtig, dass manche Hydrate und Ammoniakate ihr Wasser bzw. Ammoniak recht leicht wieder abgeben. In der Regel wird aber ein Teil davon hartnäckig zurückgehalten. Wenn man z. B. das Hydrat des Eisenchlorides trocknet, so entweicht Chlorwasserstoff und es bildet sich Eisenoxyd. Das beweist, dass die Bindung des Eisens zum Sauerstoff des Wassers der Bindung zum Chlor in ihrer Stärke mindestens gleichkommt, und Formeln, welche nur die Bindung zum Chlor wiedergeben, sind deshalb sicher unbefriedigend. Auch unter

den Ammoniakaten gibt es Verbindungen grosser Stabilität. So kann man das Hexamin des Platinchlorides mit konzentrierter Salzsäure behandeln, ohne dass Ammoniak abgelöst wird.

Nach 1860 befassten sich nur noch wenige Chemiker mit derartigen anorganischen Salzen. In Lund wirkte damals BLOMSTRAND, der immer noch ein Verehrer von BERZELIUS war, andererseits sich aber auch den Argumenten von KEKULÉ nicht verschloss. Vielmehr versuchte er eine Synthese der dualistischen und der unitarischen Valenzlehre in einem 1869 erschienenen Buch<sup>21</sup>, worin sich auch Strukturformeln von Verbindungen höherer Ordnung finden, z. B. die folgenden Vorschläge<sup>22</sup>:



Die zwei angeführten Kobaltamine  $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$  und  $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$  sind um 1850 erhalten und von ihrem Entdecker<sup>23</sup> nach ihrer auffallenden gelben bzw. roten Farbe benannt worden, während die Chlorosalze des Platins schon BERZELIUS bekannt waren. Man erkennt, dass BLOMSTRAND diese Verbindungen so formuliert, dass vom Kobalt drei und vom Platin vier Valenzen ausgehen, wie in den klassischen Formeln der binären Chloride  $\text{CoCl}_3$  und  $\text{PtCl}_4$ , bei denen aus der stöchiometrischen Zusammensetzung auf die Wertigkeit geschlossen wird. Die Anlagerung von Ammoniak wird der Fähigkeit des Stickstoffs zugeschrieben, nicht nur 3-, sondern auch 5wertig aufzutreten, wobei angenommen wird, dass im  $\text{NH}_3$  noch zwei sich selbst absättigende Valenzen vorhanden seien. Die Metallamine werden den Ammoniumsalzen an die Seite gestellt, denn die Analogie der Addition von  $\text{NH}_3$  an das Wasserstoffchlorid einerseits und an das Metallchlorid andererseits ist ja offensichtlich. Nun lagern aber die Metallchloride meistens mehr Ammoniakmoleküle an als Chloratome vorhanden sind, und diese Tatsache führt BLOMSTRAND auf den Gedanken, die  $\text{NH}_3$ -Moleküle könnten sich unter dem Einfluss des Metalls miteinander verketten, was natürlich schematisch mit zwei latenten Valenzen am Stickstoff von  $\text{NH}_3$  formuliert

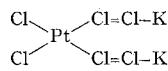
<sup>21</sup> C. W. BLOMSTRAND, *Chemie der Jetzzeit* (Heidelberg 1869).

<sup>22</sup> Tatsächlich schreibt BLOMSTRAND Formeln mit einem 6-wertigen Doppelatom  $\text{Co}_2$ . Das ist darauf zurückzuführen, dass angenommen wird, bei Elementen wechselnder Wertigkeit könnte die Zahl der betätigten Valenzen sich stets nur um 2 ändern, denn nur so kann man bei den niederen Wertigkeitsstufen die latenten Valenzen als eine gegenseitige Absättigung verstehen. Kobalt sollte deshalb 2- und 4wertig sein, wobei das letztere stets als Doppelatom auftrat:

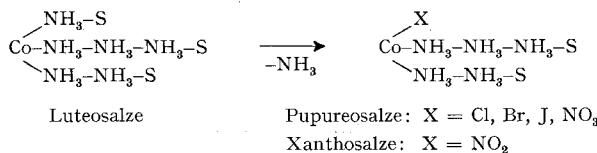
$\begin{array}{c} \text{---Co---Co---} \\ | \quad | \\ \text{---Co---} \end{array}$ : vierwertiges Kobalt.  $\begin{array}{c} \text{---Co---} \\ | \\ \text{---Co---} \end{array}$ : zweiwertiges Kobalt.

<sup>23</sup> E. FRÉMY, *Annls Chim. Phys.* [3], 35, 257 (1852); *J. prakt. Chem.* [1], 57, 95 (1852).

werden kann. Bei den Chlorosalzen nimmt BLOMSTRAND Bezug auf das 3wertige Chlor in den Chloriten, was ihm die Möglichkeit gibt, auch die Chloratome kettenförmig zu verknüpfen:



Nun muss noch ein zweiter Skandinavier genannt werden, S. M. JÖRGENSEN, dessen an der Technischen Hochschule zu Kopenhagen ausgeführte präparative Studien<sup>24</sup> für WERNERS spätere Überlegungen von ausschlaggebender Bedeutung wurden. Es war JÖRGENSEN, der zeigte, dass man von jedem Komplex eine ganze Salzreihe herstellen kann. Beim Behandeln des Luteochlorides mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen drei Mole Chlorwasserstoff, und das Luteosulfat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 (\text{SO}_4)_3$  mit Silbernitrat fällt Silberchlorid aus und in der Lösung bleibt das Luteonitrat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_3$ . Es gelingt allgemein, das Chlor im Luteochlorid durch einen beliebigen Säurerest zu ersetzen, d.h. man kann auch Luteo-bromid, -jodid, -perchlorat, -dithionat usw. herstellen, alles gelbe Salze von genau derselben Farbe. Analog macht nun JÖRGENSEN auch eine Reihe von Salzen, ausgehend vom Purpureochlorid, die alle genau dieselbe rote Farbe zeigen. Dabei findet er aber, dass sich nur zwei der drei Chloratome im Purpureochlorid ersetzen lassen. Mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen nur zwei Mole HCl, und das Purpureosulfat hat die Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{SO}_4$ . Ganz offensichtlich ist eines der drei Chloratome im Purpureochlorid anders gebunden; es wirkt nicht als Ion wie das Chlor im Ammoniumchlorid, und es gab nur die Möglichkeit, es direkt mit dem Kobaltatom verbunden zu formulieren. Um die Tatsache zum Ausdruck zu bringen, dass das Purpureosalz durch Verlust von einer Ammoniakmolekel aus dem Luteosalz entsteht, gibt JÖRGENSEN auch letzterem eine neue Formel:

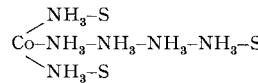


S = beliebiger Säurerest

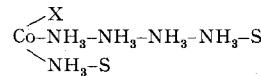
In der Folge zeigt JÖRGENSEN weiter, dass man nicht nur Cl, sondern auch andere negative Reste mit dem Kobalt direkt verbinden kann durch die Gewinnung von Bromo-, Jodo- und Nitropupureosalzen und der Xanthosalze. Durch Variation der Säurereste S stellt er von jedem dieser Komplexe Salzreihen von 10–20 Gliedern her. Alle Purpureosalze sind rot und alle Xanthosalze gelb.

1889 erhält JÖRGENSEN zufällig grüne Komplexe, die nur 4 Ammoniak pro Kobalt enthalten, in denen zwei Chloratome nicht-ionogen, also direkt ans Metall ge-

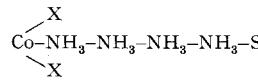
bunden sind, und es gelingt ihm auch, zwei Nitrogruppen nicht-ionogen aus Kobalt zu fixieren<sup>25</sup>. Es bleibt nun nur noch eine einzige Valenz am Metall für das Ammoniak und den ionogen gebundenen Rest S. Das führt zu einer Kette mit 4  $\text{NH}_3$ , und wegen der genetischen Beziehungen bekommen jetzt auch die Luteosalze und Purpureosalze eine analoge Formel:



Luteosalze



Pupureosalze



Praseo- und Violeosalze:  $\text{X} = \text{Cl}$   
Croceo- und Flavosalze:  $\text{X} = \text{NO}_2$

Das Erstaunlichste ist aber, dass es je zwei Isomere der neuen Komplexe gibt. Die grünen Praseosalze und die violetten Violeosalze haben dieselbe Zusammensetzung  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{S}$ , während sowohl den rötlichen Croceo- als auch den reingelben Flavosalzen die Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{S}$  zukommt. Um das formelmässig zum Ausdruck zu bringen, muss JÖRGENSEN annehmen, dass die drei vom Metall ausgehenden Valenzen nicht gleichartig sind.

JÖRGENSENS Arbeiten sind wirklich prachtvolle präparative Studien. Er befasst sich auch mit Platin-, Rhodium- und Chromkomplexen. Im Verlaufe von etwa 20 Jahren hat er mehrere Hundert neue Salze hergestellt und sauber charakterisiert, und dieses experimentelle Material bildet den Ausgangspunkt für WERNER, der nun in die Szene tritt.

WERNER hat 1890 unter HANTZSCH mit einer heute ebenfalls berühmten Arbeit über die Oxime<sup>19</sup> doktoriert, und schon zwei Jahre später<sup>26</sup>, zu Anfang 1893, erscheint sein Artikel «Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen», der das valenzchemische Denken revolutionieren sollte. Es gibt kein zweites Beispiel in der Entwicklungsgeschichte der Valenzlehre von ähnlicher Originalität. Die Erkenntnis der Bauprinzipien der organischen Verbindungen kann nicht allein KEKULÉ zugeschrieben werden<sup>27</sup>. Auch ohne ihn wäre die unitarische Valenzlehre um 1860 aufgetaucht, und wir würden als Entdecker dann COUPER<sup>28</sup> oder BUTLE-

<sup>24</sup> S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. [2], 41, 429 (1889); 42, 206 (1890); 45, 274 (1891).

<sup>25</sup> JÖRGENSEN hat eigentlich die Praseo- und Violeosalze erstmals in Form des Aethylendiaminkomplexes und nicht des Ammoniakkomplexes erhalten. J. prakt. Chem. 39, 1 (1889).

<sup>26</sup> ALFRED WERNER, Z. anorg. Chem. 3, 267 (1893).

<sup>27</sup> Die wichtige Arbeit von KEKULÉ findet sich in Justus Liebigs Annl. Chem. 106, 129 (1858).

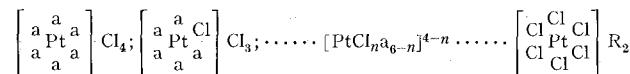
<sup>28</sup> A. S. COUPER, C. r. Acad. Sci. Paris 46, 1157 (1858). Diese Arbeit hat COUPER während seines Gastaufenthaltes in Paris geschrieben. Das Manuskript ist tatsächlich vor demjenigen von KEKULÉ (Zitat<sup>27</sup>) entstanden, wurde dann aber von WURTZ, in dessen Laboratorium COUPER arbeitete, für mehrere Monate schubladisiert, bevor sie auf Drängen von DUMAS der Académie des Sciences eingereicht wurde.

rov<sup>29</sup> nennen. Die Koordinationslehre stammt aber eindeutig von WERNER, und die Originalität seines Denkens wird noch dadurch bewiesen, dass seine Lehre den Zeitgenossen so ungewohnt war, dass sie zunächst kaum beachtet wurde. Erst nach Jahrzehnten wurde langsam erkannt, dass WERNER 1893 die Aufbauprinzipien der anorganischen Stoffwelt fand.

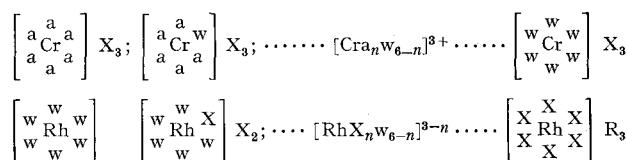
Man kann die Aufgabe, die sich der damals 26jährige ALFRED WERNER Ende 1892 stellte, etwa folgendermassen charakterisieren: Es gab Hunderte von Fluoro-, Chlоро-, Bromo- und Jodosalze, sowie Doppelnitrate, Doppelnitrite, Doppelsulfate, Doppelcarbonate usw.; Hunderte von Salzhydraten und Hunderte von Metallammoniaken einschliesslich der vielen Verbindungen, welche JÖRGENSEN beschrieben hatte. Dieses ganze, grosse Tatsachenmaterial überblickend, suchte WERNER nach den Regeln, welche die existierenden Verbindungen abzuleiten gestatten und die nicht-existenten ausschliessen würden. Die Blomstrand-Jörgensen-Formulierung erfüllt diese Aufgabe offensichtlich nicht, denn es war nicht ersichtlich, welche Umstände Halogen oder Ammoniak zur Kettenbildung veranlassen, und es gab keine Regel über die Länge dieser Ketten. Wenn man sie beliebig lang machen darf, so kann man Addukte beliebiger Zusammensetzung formulieren. Das Tatsachenmaterial zeigte demgegenüber, dass Halosalze mit 4 und mit 6 Halogenatomen pro Formeleinheit besonders häufig sind und Hydrate mit 4 oder 6 H<sub>2</sub>O sowie Ammoniakate mit 4 oder 6 NH<sub>3</sub> pro Metall. Wie JÖRGENSEN gezeigt hatte, erleiden die in der Verbindung vorhandenen negativen Reste jeweils einen Funktionswechsel, wenn man die Zahl der Ammoniakmoleküle gegenüber dem Höchstwert 4 oder 6 reduziert.

Als WERNER sich diese Aufgabe stellte, konnte er nur wenige der Metallkomplexe je geschen haben, denn er hatte sich damit vorher nie experimentell beschäftigt. Nur ein intensives Literaturstudium kann ihm den notwendigen Überblick über das riesige Tatsachenmaterial vermittelt haben. In seinem Nachlass fanden wir lange Listen von Verbindungen, fein säuberlich geordnet, die er sich angelegt haben muss, um den Überblick über die Phänomene zu gewinnen, der die Voraussetzung war für den erleuchtenden Gedanken.

Den gesuchten Zusammenhang brachten die Kernformeln, in denen vom Metallatom mehr Bindungen ausgehen als die Wertigkeit angibt. In den Hexaammoniakaten setzt er alle NH<sub>3</sub> an das Metall, dieses zum Zentralatom eines Komplexes machend, welcher nun als Ganzes die negativen Säurereste in zweiter Sphäre bindet. Aus den Arbeiten JÖRGENSENS schliesst WERNER, dass man eines um das andere der NH<sub>3</sub> durch Acidoreste ersetzen könne: (a = NH<sub>3</sub>, R = Alkaliatom).



Durch diese Reihe wird ein kontinuierlicher Übergang von den Ammoniakaten zu den Doppelsalzen postuliert, und analoge Übergänge sollen zwischen den Ammoniakaten und den Hydraten sowie zwischen den Hydraten und den Doppelsalzen existieren: (w = H<sub>2</sub>O, X = Säureradikal)



Die erste und dritte dieser Übergangsreihen führen von Salzen mit komplexem Kation zu Salzen mit komplexem Anion, und das in der äussern Sphäre gebundene Gegenion X oder R kann beliebig gewählt werden und kann auch wieder ein Komplexion sein. Derart ergeben sich ausserordentlich viele Möglichkeiten. Die Wertigkeit des Metalls nimmt WERNER als gleich gross an wie in den entsprechenden binären Verbindungen, also z. B. IV für Pt und III für Cr und Rh. Die Zahl der vom Metall ausgehenden Bindungen wird aber erst durch die Koordinationszahl angegeben, welche gewöhnlich 4 oder 6 beträgt. In dieses Klassifikationssystem, welches neuartige Zusammenhänge sehen lässt, passt alles hinein, was WERNER in der Literatur findet. Indem er zudem Annahmen über die geometrische Anordnung der Koordinationsstellen macht, Oktaeder, Tetraeder oder Quadrat, gelingt es WERNER auch, sämtliche von seinen Vorgängern entdeckten Isomeren als Stereoisomere zu deuten: die Praseo- und Violeosalze sowie die Croceo- und Flavosalze von JÖRGENSEN und die schon früher bekannt gewordenen Isomeren beim II- und IV-wertigen Platin.

Das Schema erlaubte aber nicht nur die bekannten Verbindungen zu formulieren; es liess auch Tausende von Stoffen voraussehen, die man 1893 noch nicht kannte. Keine der erwähnten Übergangsreihen war vollständig. Beim Platin konnte man erst 4 der 5 Zwischenstufen

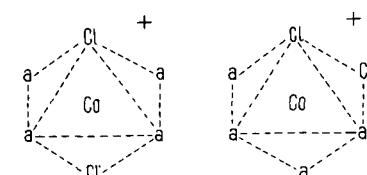


Fig. 11. Praseokomplex  
Violeokomplex. a = NH<sub>3</sub>

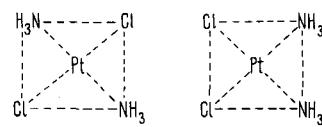


Fig. 12. Reisets und Peyriones  
Diamminplatinchloride.

<sup>29</sup> A. M. BUTLEROV, Z. Chemie (Göttingen) 4, 549, 553 (1861).

schenglieder, beim Cr, Co und Rh nur deren 2 oder 3, und in der Regel waren lediglich Anfangs- und Endglied bekannt. Diese vielen Lücken verschafften JÖRGENSEN die Waffen, mit denen er die Wernerschen Ansichten bekämpfte<sup>30</sup>. Die Diskussionen, publiziert in der damals noch jungen Zeitschrift für anorganische Chemie, dauerten etwas über 10 Jahre und wurden sehr ritterlich geführt, indem beide Gegner jeweils die Leistungen des anderen anerkannten. Die Polemik war sehr fruchtbar, indem man sowohl in Kopenhagen als auch in Zürich seinen Standpunkt durch das Experiment zu beweisen versuchte. Es ist beeindruckend, welch grosses Tatsachenmaterial WERNER während der 25 Jahre seiner Wirksamkeit an der Zürcher Universität zusammentrug mit der Hilfe von insgesamt etwa 200 Doktoranden. Viele der anfänglich noch bestehenden Lücken konnten dabei aufgefüllt werden, und WERNER brauchte seinen Standpunkt nur in unwesentlichen Einzelheiten zu revidieren. Das im Alter von erst 26 Jahren erkannte theoretische Prinzip bewährte sich als Richtlinie für das ganze spätere Lebenswerk. Bei Werners Tod 1919 konnte man feststellen, dass Zürich nicht nur die Theorie der Metallverbindungen geliefert hatte, sondern dass im Laboratorium seiner Universität mehr von diesen hergestellt wurden als in irgendeinem andern<sup>31</sup>. WERNER ist nicht nur der geistige Vater der Koordinationslehre, sondern auch ihr Baumeister.

Die erwähnte experimentelle Tätigkeit kann man als Kristalliserschalenchemie bezeichnen. Einfache Salze verschiedener Metalle wurden unter allen denkbaren Bedingungen mit irgendeinem Komplexbildner zusammengegeben, und aus dem Gemisch versuchte man die Addukte auszukristallisieren. Die Analyse lieferte die Zusammensetzung und die Leitfähigkeit in Lösung den ionischen Aufbau, welcher durch Herstellung von Salzreihen noch zu bestätigen war. Als Metalle spielten Cr, Co und die Platinmetalle eine dominante Rolle. Erst in späterer Zeit wurde erkannt, dass diese Metalle sich deshalb für präparative Studien besonders eignen, weil sie kinetisch inerte Komplexe liefern. Für die vielen anderen Metalle, bei denen die Bildung und der Zerfall der Komplexe sehr rasche Reaktionen sind, brachte erst die nach 1940 einsetzende, messende Komplexbildung<sup>32</sup> die geeigneten Untersuchungsmethoden. Dabei fand man, dass die von WERNER 50 Jahre vorher postulierten Übergangsreihen ganz allgemein tatsächlich vorkommen, denn wenn man zu der wässrigen Lösung eines einfachen Metallsalzes einen Komplexbildner  $X^{2-}$  hinzufügt, so werden die Wassermoleküle im Aquokomplex  $M(H_2O)_n^{2+}$  stufenweise durch den neuen Liganden  $X^{2-}$  ersetzt, so dass über die Reihe  $MX_i(H_2O)_{n-i}^{2-i}$  der Komplex  $MX_n^{2-n}$  entsteht. Präparativ lässt sich fast immer nur das erste und das letzte Glied der Reihe isolieren.

Die Koordinationslehre benötigte viel länger, um sich durchzusetzen, als das Kekulé-System um 1860 gebraucht hatte, um allgemeine Anerkennung zu fin-

den. Der endgültige Durchbruch erfolgte erst, nachdem WERNER 1911 die Herstellung optisch aktiver Metallkomplexe geglückt war<sup>33</sup>, deren Existenz seine Lehre forderte. Erst jetzt, 18 Jahre nach Aufstellung der Theorie, kam die weltweite Anerkennung, die in der Erteilung des Nobelpreises ihren Ausdruck fand.

Die Zurückhaltung, mit der die Fachwelt anfänglich der Lehre Werners begegnete, ist nicht so sehr auf die noch bestehenden Lücken des experimentellen Materials zurückzuführen oder auf die Ablehnung durch JÖRGENSEN, sondern auf begriffliche Schwierigkeiten, die ich am Beispiel einiger Platinverbindungen aufzeige will:

Tabelle IV. Schema von WERNER

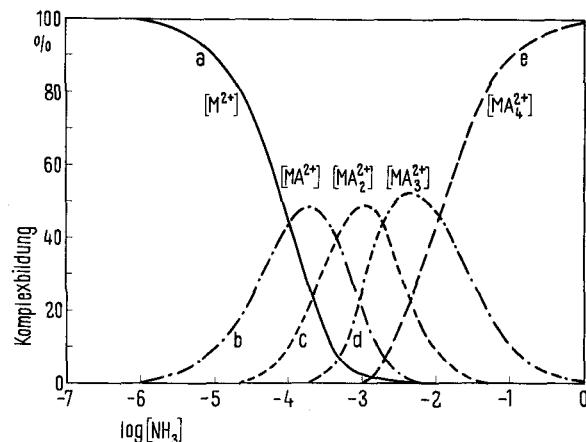
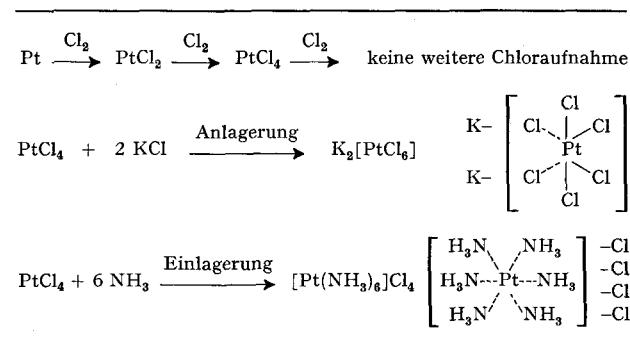


Fig. 13. Die vollständigen Formeln der Teilchen  $M^{2+}$  bis  $MA_4^{2+}$  sind:  $Cu(H_2O)_2^{2+}$ ,  $Cu(H_2O)_3NM_2^{2+}$ ,  $Cu(H_2O)_2(NH_3)_2^{2+}$ ,  $Cu(H_2O)(NH_3)_3^{2+}$  und  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ .

<sup>30</sup> S. M. JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. 5, 147 (1894); 7, 289 (1894); 16, 184 (1898); 19, 78, 109 (1899).

<sup>31</sup> P. KARRER, Helv. chim. Acta 3, 196 (1920). Am Schluss dieses Nekrologes findet sich ein vollständiges Verzeichnis von WERNERS Publikationen.

<sup>32</sup> Nicht nur die Methoden der präparativen Komplexbildung, bei denen S. M. JÖRGENSEN Pionierarbeit geleistet hat, sondern auch diejenigen der messenden Komplexbildung sind in Kopenhagen erstmals angewandt worden: JANNIK BJERRUM *Metalammmin Formation in Solution* (Kopenhagen 1941).

<sup>33</sup> A. WERNER, Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms I, Ber. dt. chem. Ges. 44, 1887 (1911).

Aus Platinmetall entsteht mit Chlorgas über  $\text{PtCl}_2$  das Tetrachlorid  $\text{PtCl}_4$ . Mehr als 4 Chloratome werden nicht aufgenommen, weshalb man das Platin als IV-wertig bezeichnet. Nun soll aber nach WERNER das Metallatom in diesem mit Chlor völlig gesättigten  $\text{PtCl}_4$  sich noch mit weiteren Chloratomen verbinden können, z.B. dem Chlor von Alkalichlorid. Da im  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  zwei der Chloratome durch eine ganz andere Reaktion in die Verbindung eingetreten sind als die ersten vier Cl, wurde eine neuartige Valenz: die Nebenvalenz postuliert<sup>34</sup>. Obschon sich Haupt- und Nebenvalenz bei ihrer Absättigung ganz verschieden auswirken – die erste bindet elementares und die zweite Chlorid-Chlor –, so werden sie in der fertigen Verbindung einander gleich. Noch merkwürdiger ist die Anlagerung von Ammoniak an  $\text{PtCl}_4$ , weil sich nach WERNER das  $\text{NH}_3$ -Molekül zwischen Pt und Cl einschieben soll, ohne dass dabei die Valenzbeziehung Pt-Cl aufgehoben wird. WERNER musste also zwischen Haupt- und Nebenvalenz, sowie zwischen An- und Einlagerungsverbindungen unterscheiden (Tabelle IV).

WERNER sträubte sich stets, irgendeine Aussage über die Natur von Haupt- und Nebenvalenz zu machen<sup>34</sup>, was zwar sehr weise war, aber die Einführung seiner Ansichten erschwerte. Dass dem so ist, geht daraus hervor, dass das Koordinationschema rasch allgemeinen Eingang fand, als eine physikalische Interpretation gegeben werden konnte. Diese erfolgte mit Hilfe des 1913 entstandenen Rutherford-Bohrschen Atommodells durch W. KOSSEL einerseits und G. N. LEWIS andererseits.

Nach KOSSEL<sup>35</sup> besteht die Verbindungsbildung zwischen Elementen stets in einer Elektronenübertragung zwischen ihren Atomen, und die dabei entstehenden Atomionen bilden dann die Moleküle, Komplexionen und Kristallgitter, welche durch einfache Coulomb-Kräfte zusammengehalten werden.

Die Kosselsche Auffassung lässt leicht erkennen, dass die Absättigung von Haupt- und Nebenvalenzen wesensverschieden ist und dass trotzdem in den fertigen Verbindungen sämtliche Liganden gleichartig an das Metall gebunden sind.

WERNER hat sicher Kossels Arbeit, die 1916 in den Annalen der Physik erschien, nicht mehr zur Kenntnis nehmen können, da er damals schon krank war. Es gibt aber einen Vorläufer der Kosselschen Idee in den Anschaulungen von RAMSAY<sup>36</sup>, mit welchem sich WERNER auseinandersetzt<sup>37</sup> und sich dabei ablehnend verhielt wegen dem selektiven Charakter der Affinität. Er warnte dabei erneut davor, sich ein physikalisches Bild von den Valenzkräften zu machen und vergleicht das Chlor am Platin mit dem Chlor in einer organischen Verbindung, wo es auch nicht als Ion fungiert. In der Tat ist die Kosselsche Anschaulung ihrem Wesen nach eine dualistische Valenzlehre, und sie versagt deshalb überall da, wo auch BERZELIUS versagte: bei den Bindungen zwischen gleichartigen Atomen in den diatom-

ren Molekülen der Elemente und bei organischen Verbindungen. Heute wissen wir, dass sie auch den Metallkomplexen nur formal gerecht wird.

Fast gleichzeitig mit der Arbeit von KOSSEL erschien diejenige von LEWIS, in welcher die sog. Oktettregel formuliert wird<sup>38</sup>. LEWIS lässt sich dabei ausschliesslich von chemischer Erfahrung leiten, denn das physikalische Atommodell wird lediglich benutzt, um die Zahl der Valenzelektronen zu erhalten, über deren Anordnung Annahmen gemacht werden, welche physikalisch damals nicht zu begründen waren. Diesem Schema kommt eine grosse Bedeutung zu, weil es damit das erste Mal in der Geschichte der Valenzlehre gelang, Regeln zu formulieren, mit denen man sowohl Moleküle als auch Atomionen und Molekilionen ableiten kann; es ist gleichzeitig sowohl dualistisch als auch unitarisch. Von besonderer Bedeutung ist die Unterscheidung von covalenter und ionischer Bindung, zwischen denen es einen kontinuierlichen Übergang gibt. Dass es zwei Typen chemischer Bindungen gibt als Grenzfälle mit stetigem Übergang zwischen dem einen und dem andern Typ, hat LEWIS schon 1913 erkannt<sup>39</sup>, dem Jahr,

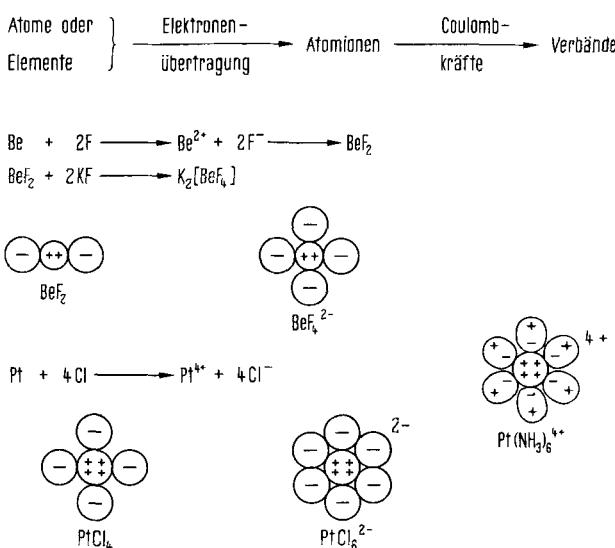


Fig. 14. Schema von KOSSEL.

<sup>34</sup> A. WERNER, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 4. Auflage (Braunschweig 1920) p. 51, (vgl. auch Zitat<sup>20</sup>).

<sup>35</sup> W. KOSSEL, Annln Phys. 49, 229 (1916). Die auf KOSSELS Ideen basierende Valenzlehre ist in folgendem Buch beschrieben: VAN ARKEL und DE BOER: *Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung* (Verlag Hirzel, Leipzig 1931).

<sup>36</sup> W. RAMSAY, *The Electron as an Element*, J. chem. Soc. 93, 774 (1908).

<sup>37</sup> *Handwörterbuch der Naturwissenschaften* (Verlag Fischer, Jena 1913, Band 10), p. 165 findet sich der Abschnitt, betitelt *Valenzlehre* von A. WERNER. Vgl. auch den Vortrag *Zur Valenzfrage*, A. WERNER, Z. anorg. Chem. 191, 345 (1906).

<sup>38</sup> G. N. LEWIS, J. Am. chem. Soc. 38, 762 (1916).

<sup>39</sup> G. N. LEWIS, J. Am. chem. Soc. 35, 1448 (1913). In diesem Artikel werden die beiden Typen chemischer Bindung «non-polar» und «polar» genannt oder «immobile» und «mobile».

in welchem auch das Bohrsche Atommodell<sup>40</sup> entstand, und ohne auf dasselbe Bezug zu nehmen. Später erkennt LEWIS<sup>38</sup>, dass fast alle existenten Atomverbände eine gerade Anzahl von Elektronen enthalten, und das führt zu dem Postulat des gemeinsamen Elektronenpaares als Prototyp der chemischen Bindung.

Die Figur 15 soll zeigen, wie man mit dem Prinzip, dass jedes Atom sich mit einer gewissen Anzahl von Elektronen zu umgeben wünscht, wobei Elektronen abgegeben oder aufgenommen werden und zwei Atome auch ein oder mehrere Elektronenpaare miteinander teilen können, sowohl Molekülen formulieren kann wie KEKULÉ, als auch Bestandteile von Salzen wie BERZELIUS und später KOSSEL. Die mystische Zahl von 8 Elektronen, die dem Schema von Lewis den Namen gab und mit der man die Ladung der Ionen und die Bindigkeit der Atome in den geladenen oder ungeladenen Molekülen ableiten kann, erfüllt ihren Dienst nur bei den Elementen der kleinen Perioden, und auch da gibt es Ausnahmen. Bei den Elementen der grossen Perioden ist die sogenannte effektive Elektronenzahl der Atome in den Verbindungen sehr oft keine Edelgaszahl mehr. Aber auch bei diesen schweren Elementen ist es wertvoll zu wissen, dass die Liganden covalent an das Zentralatom gebunden sein können<sup>41</sup>, also in derselben Weise wie in organischen Molekülen, und eben das hat ja WERNER immer wieder betont.

Es ist am zweckmässigsten, wenn man die Metallverbindungen so ableitet wie es KOSSEL lehrte, indem man zuerst durch Elektronenübertragung aus den Atomen der Elemente Atomionen bildet und diese dann zu den Atomverbänden der Verbindungen zusammensetzt. Dieses Schema wird aber nur als Formalismus verwendet, denn wir sind im Gegensatz zu KOSSEL davon überzeugt, dass die Atomverbände nicht lediglich durch Coulomb-Kräfte zwischen Atomionen zusammengehalten werden, sondern dass in den meisten Fällen Cova-

lenz im Spiel ist. Die Ladung der Atomionen ist damit zu einer formalen Zahl geworden, der sogenannten Oxydationsstufe, mit der die Stöchiometrie charakterisiert wird. Damit haben wir die Wernersche Hauptvalenzzahl in seinem Sinne richtig erfasst als eine Zahl, welche die Stöchiometrie regelt. Es muss deshalb eine Ladungszahl sein, weil damit noch keine Aussage über die Struktur gemacht werden soll, also über die Zahl der von dem betreffenden Atom ausgehenden Bindungen. Die Struktur wird erst durch die Koordinationszahl geregelt. Sie unterrichtet uns einfach über die Zahl der Nachbaratome, ohne eine Aussage über die Natur der Bindungen zu machen. So verstehen wir, dass die Begriffe Werners ihre Brauchbarkeit beibehalten haben, obschon seit ihrer Definition 73 Jahre verflossen sind und in dieser Zeit die Atomphysik entstand, welche unsere Ansichten über die Natur der chemischen Bindung grundlegend änderte. Stets werden aber chemische Verbindungen eine bestimmte Zusammensetzung und eine gewisse Struktur besitzen, und es sind gerade diese Dinge, über welche wir genau Bescheid wissen, während über die Natur der Bindungen immer wieder verschiedene Meinungen herrschen werden. Die Zahlen, welche die Stöchiometrie und Struktur regeln, aber gleichzeitig keinerlei Aussagen über die Natur der chemischen Bindung machen, können nicht veralten. Es ist weiter zu sagen, dass Oxydationsstufe und Koordinationszahl nicht nur für die Chemie der Verbindungen höherer Ordnung nützlich sind, für welche sie von WERNER geschaffen wurden, sondern für sämtliche anorganischen Stoffe, denn man kann mit ihrer Hilfe auch die Kristallstrukturen der binären Verbindungen beschreiben.

<sup>40</sup> N. BOHR, Phil. Mag. 26, 1, 476 (1913),

<sup>41</sup> N.V. SIDGWICK, J. chem. Soc. 123, 725 (1923), und die Monographie: *The Electronic Theory of Valency* (Oxford University Press 1927).

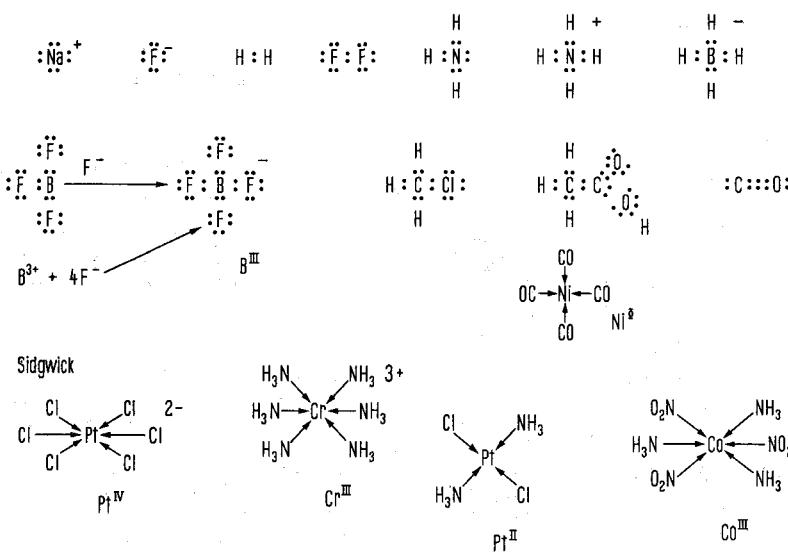


Fig. 15. Schema von G. N. LEWIS.

ben<sup>42</sup>. Es ist WERNER verborgen geblieben, dass seine Polynuklearen den Übergang vom Komplexsalz zur endlosen Struktur des Kristallgitters bedeuten. Das soll die Figur 16 illustrieren, aus der hervorgeht, dass der zentrale Teil des Hexolsalzes identisch ist mit dem Muster der endlosen Struktur des Metallhydroxides.

Etwa ein Jahrzehnt nachdem LEWIS das gemeinsame Elektronenpaar als Prototyp der chemischen Bindung bezeichnet hatte, erfolgte die physikalische Interpretation dieses Postulates durch HEITLER und LONDON<sup>43</sup>. Damit zeigte sich erstmals die Möglichkeit, die Valenzlehre auf eine physikalische Grundlage zu stellen. Heute, fast 40 Jahre später, erkennen wir aber, dass eine solche physikalische Valenzlehre wohl vertiefte Einblicke in das Wesen der chemischen Bindung ermöglicht und unerlässlich ist für das Verständnis moderner experimenteller Methoden, wie Kernresonanz und Elektronenspinresonanz, dass sie aber die chemische Valenzlehre nicht ersetzen kann. Die Chemie bedarf auch heute der Klassifikationsprinzipien für ihre reiche Phänomenologie, und diese können ihr von der Physik nicht geliefert werden. Das wird besonders von Anfängern vielfach nicht erkannt, weil die moderne Valenzlehre mit Begriffen arbeitet, welche der Physik entstammen. In Wirklichkeit sind die heute verwendeten Orbitalmodelle durch eine Projektion chemischer Erfahrung in das physikalische, quantenmechanisch beschriebene Atom entstanden. Diese Bastarde einer Kombination von chemischem und physikalischem Denken machen eigentlich weder die Chemiker, noch die Physiker restlos glücklich und werfen insbesondere schwere didaktische Probleme auf.

Vielfach handelt es sich bei der modernen Valenzlehre einfach um eine neue Sprache, mit der Altbe-

kanntes ausgedrückt wird, z.B. überlappt man Orbitale anstatt dass man Kekulé-Häckchen einhängt. Es muss aber gesagt sein, dass die Orbitalmodelle Möglichkeiten in sich bergen, welche früher nicht bestanden, weil sich mit ihrer Sprache auch energetische Verhältnisse ausdrücken lassen. In der Valenzlehre, deren Entwicklung ich geschildert habe, kommt das Wort Energie nicht vor. Bestandfähige und nicht-existente Atomverbände unterscheiden sich aber natürlich energetisch voneinander, und es war schon immer klar, dass es schliesslich die Aufgabe der Valenzlehre sein müsste, Aussagen über Bindungsenergien und Aktivierungsenergien zu machen. Die Quantenchemie liefert diesen erweiterten Rahmen, denn die Orbitale entsprechen Energiezuständen. Man kann mit ihrer Hilfe quantitativ über die Stabilität von Atomverbänden reden und auch die Reaktivitäten zum Ausdruck bringen. Leere und voll besetzte Atom- oder Molekolorbitale, sowohl bindende als auch antibindende, sind der Sitz von Elektrophilie und Nucleophilie, während halb besetzte Orbitale zu Radikalreaktionen Anlass geben. Damit ist ein Rahmen geschaffen, der um eine Dimension weiter ist als derjenige der alten Valenzlehre. Das chemische Denken, das sich um die Ordnung der chemischen Phänomene bemüht, kann nun in diesem erweiterten Rahmen stattfinden. Dieses moderne chemische Denken ist gegenüber früher nicht wesensverschieden geworden, der neue, erweiterte Rahmen stammt aber aus der Physik.

<sup>42</sup> Über den Zusammenhang von Kristallbau und Koordinations-theorie vgl. P. PFEIFFER, Z. anorg. Chem. 92, 376 (1915); 97, 161 (1916); 105, 26 (1918).

<sup>43</sup> W. HEITLER und F. LONDON, Z. Physik 44, 455 (1927).

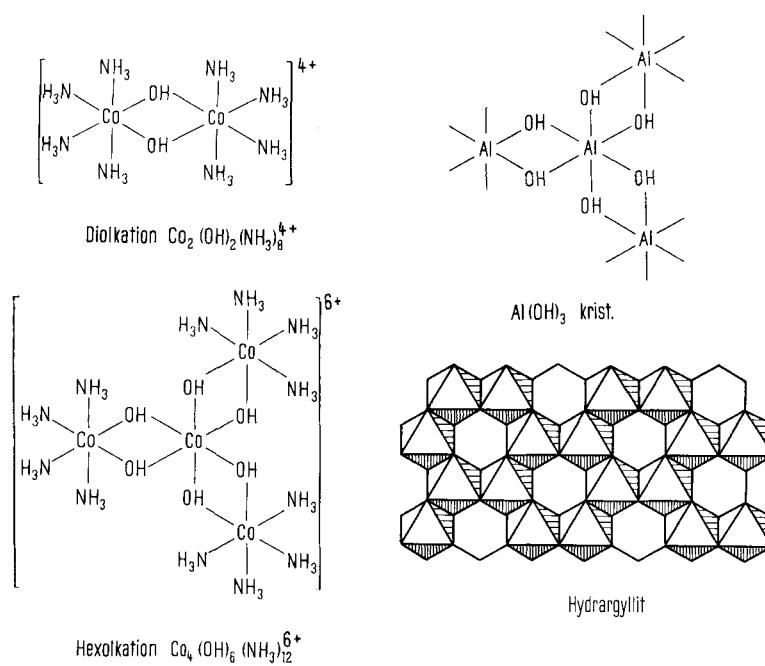


Fig. 16. Polynukleare Komplexe und Kristallstruktur

**Summary.** Surveying the various concepts of valency which have been put forward since DALTON for the classification of chemical phenomena, it is found that the principles have been either dualistic (BERZELIUS, BLOMSTRAND, ARRHENIUS, KOSSEL) or unitarian (GERHARD, COUPER, KEKULÉ). The phenomena of inorganic chemistry can be classified only by using dualistic concepts, whereas unitarian systems proved to be superior for the phenomena of organic chemistry. In the conceptions of G. N. LEWIS and N. SIDGWICK, a combination of dualistic and unitarian concepts in one theory was achieved by distinguishing two types of bonds (mobile-immobile, polar-non-polar, ionic-covalent). With the octet rule, ions as well as molecules (uncharged and charged) may be derived and it is readily understood that bonds may vary from extreme polarity to non-polar links.

The coordination theory of WERNER neither fits into the dualistic nor the unitarian class of valency principles. WERNER derives the compounds by using principal and auxiliary valencies ('Haupt- und Nebenvalenzen') and distinguishes addition and insertion compounds ('Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen'). However, he avoids making any statement concerning the nature of the bonds, which makes his system very adaptable but difficult to grasp. Today it is readily understood that WERNER's principal valency characterizes the stoichiometry and his coordination number characterizes the structure of the compound in question without making any statement about the nature of the bonds involved. Because of that WERNER's concepts have survived and are indispensable even today, in spite of the rise of atomic physics which has changed our views on the nature of the chemical bonds so drastically.

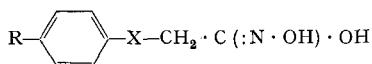
## S P E C I A L I A

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces brèves communications. – Für die Kurzmitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed in the authors' brief reports. – Ответственность за короткие сообщения несёт исключительно автор. – El responsable de los informes reducidos, está el autor.

### Inhibition of Catalase by (Arylthio)-Acetohydroxamic Acids

There are a number of catalase inhibitors which differ in their mode of action on the enzyme. For example, allylisopropylacetylcarbamide (Sedormid) reduces liver catalase activity by inhibiting the biosynthesis of the enzyme (SCHMID et al.<sup>1</sup>). Hydrocyanic and hydrazoic acids inactivate the enzyme by forming very stable complexes with the iron of the hemin units (DIXON and WEBB<sup>2</sup>). 3-Amino-1, 2, 4-triazole, a specific inhibitor of catalase, combines irreversibly with the protein moiety of the enzyme (MARGOLIASH et al.<sup>3</sup>). Some inorganic ions are also known to be catalase inhibitors (BEERS and SIZER<sup>4</sup>).

In the present investigation, the effect of some (arylthio)-acetohydroxamic acids on the activity of crystalline liver catalase (Boehringer) was studied. The hydroxamic acids were prepared as described by ZAYED et al.<sup>5</sup>, their general formula being:



where R = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, Cl, or Br and X = S or SO<sub>2</sub>.

The compounds were tested as their K-salts after they had been recrystallized from 90% methanol. The enzyme activity was assayed according to the procedure of FEINSTEIN<sup>6</sup>, using sodium perborate as a substrate.

The Table shows the concentration of the hydroxamic acids necessary to produce half inhibition of the enzyme. Substitution in the para position of the benzene ring effected an increased inhibition in the order CH<sub>3</sub> → OCH<sub>3</sub>

### Inhibition of catalase by substituted acetohydroxamic acids and some catalase inhibitors

Inhibitor	I <sub>50</sub> <sup>a</sup>
R = H; X = S	4.5 · 10 <sup>-3</sup> M
R = CH <sub>3</sub> ; X = S	2.0 · 10 <sup>-3</sup> M
R = OCH <sub>3</sub> ; X = S	8.9 · 10 <sup>-4</sup> M
R = Cl; X = S	3.6 · 10 <sup>-4</sup> M
R = Br; X = S	1.0 · 10 <sup>-4</sup> M
R = Cl; X = SO <sub>2</sub>	1.3 · 10 <sup>-3</sup> M
Dichlorophenol <sup>7</sup>	4.0 · 10 <sup>-4</sup> M
Azide <sup>2</sup>	2.0 · 10 <sup>-5</sup> M
Cyanide <sup>2</sup>	5.0 · 10 <sup>-6</sup> M

<sup>a</sup> Preincubation period (E + I) = 2 min.

<sup>1</sup> R. SCHMID, J. F. FIGEN, and S. SCHWARTZ, *J. biol. Chem.* **217**, 263 (1955).

<sup>2</sup> M. DIXON and E. C. WEBB, *Enzymes* (Longmans, Green & Co. Ltd., London 1959).

<sup>3</sup> E. MARGOLIASH, A. NOVOGRODSKY, and A. SCHEJTER, *Biochem. J.* **74**, 339 (1960).

<sup>4</sup> R. F. BEERS JR. and I. W. SIZER, *Arch. Biochem. Biophys.* **60**, 115 (1956).

<sup>5</sup> S. M. A. D. ZAYED, I. Y. MOSTAFA, and M. FARAGHLY, *Z. Naturforschg.* **21b**, 180 (1966).

<sup>6</sup> R. FEINSTEIN, *J. biol. Chem.* **180**, 1197 (1949).

<sup>7</sup> H. AEBI, H. KOBLET, and J. P. VON WARTBURG, *Helv. physiol. Acta* **15**, 384 (1957).