

Am 12. Dezember dieses Jahres begehen wir den hundertsten Geburtstag von Alfred Werner. Werners Koordinationstheorie weicht in entscheidenden Punkten von der gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts geläufigen klassischen Valenzlehre ab. Sie hat viele Teile der Chemie ungemain befruchtet und ist inzwischen zu einer vollständigen Strukturchemie der anorganischen und organischen Komplexverbindungen ausgebaut worden.

Alfred Werner, Begründer der Koordinationslehre

Von E. REY

Chemische Abteilung der Aargauischen Kantonsschule Aarau

Zustand der Valenzlehre zu Werners Studienzeit

Während der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts waren die meisten Chemiker vollauf damit beschäftigt, die kühnen Ideen von KEKULÉ¹, VAN'T HOFF und LE BEL am chemischen Verhalten einer riesigen Zahl künstlicher und natürlicher organischer Stoffe zu überprüfen und auf diese Weise das imposante Lehrgebäude der organischen Chemie zu errichten. Parallel dazu ging die rasche Entwicklung handwerklicher chemischer und chemisch-physikalischer Methoden als notwendiges Rüstzeug für die synthetische Chemie oder für die Aufklärung von Molekülstrukturen. Die theoretische Chemie wurde arg vernachlässigt. Zur klassischen Valenz- und Strukturchemie, insbesondere zur Theorie der chemischen Bindungsverhältnisse, wurde nichts Neues beigetragen, und an der Ansicht KEKULÉS, die Valenz (damals Sättigungskapazität) eines Elementes sei eine Konstante wie sein Atomgewicht, hatten die Organiker wenig Grund zu zweifeln. Im Schatten der aufstrebenden organischen Chemie, die fast jeden Tag mit neuen Erfindungen aufwartete, versuchten ein paar Unentwegte die Grundsätze der chemischen Valenz mit wechselndem Erfolg im anorganischen Sektor anzuwenden. Aber die üblichen Valenzregeln ließen nur eine Interpretation der einfachen Salze zu. Den komplex zusammengesetzten Salzen, den sogenannten «Molekülverbindungen», stand man eher ratlos gegenüber. Auch das Aufstellen von Strukturformeln, wie dies in der organischen Chemie erfolgreich praktiziert wurde, war auf dem Gebiet der anorganischen Stoffe meistens unbefriedigend. Hydrate, Ammoniakkomplexe, Doppelsalze usw. setzten der Anwendung genau derjenigen Strukturprinzipien, die der organischen Chemie zu spektakulären Erfolgen verhal-

fen, merkwürdigerweise die größten Schwierigkeiten entgegen. Gewisse Metalle schienen sogar ihre angeborene Valenz je nach Milieu von Fall zu Fall zu wechseln und, um das Dogma der Valenzkonstanz zu retten, waren z.B. folgende skurrilen Formeln für Sauerstoffsäuren im Gebrauch: H-O-S-O-O-H für schweflige Säure, H-O-S-O-O-O-H für Schwefelsäure, H-S-S-O-O-O-H für Thioschwefelsäure, usw.

Im Jahre 1869 unternahm der Schwede BLOMSTRAND einen nicht sehr erfolgreichen Angriff auf KEKULÉS Theorie der Valenzkonstanz, indem er die dualistische Paarungstheorie seines vor einundzwanzig Jahren verstorbenen hochberühmten Landsmannes BERZELIUS etwas modifizierte und einer kurzen Renaissance entgegenführte. Er postulierte in seinem vielgelesenen Lehrbuch *Die Chemie der Jetztzeit, vom Standpunkt der electrochemischen Auffassung aus Berzelius' Lehre entwickelt*² eine nach ganz bestimmten Gesetzen wechselnde Valenz der Atome, so z.B. Sechswertigkeit für den Schwefel in der Schwefelsäure und Vierwertigkeit in der schwefligen Säure. Ganz großes Kopferbrechen verursachte nach wie vor die theoretische Erfassung der anorganischen «Molekülverbindungen». Unter diesen war besonders die Gruppe der «Metallammoniakate» (Amminkomplexe), einer großen Zahl von Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf verschiedene Metallsalze, insbesondere des Kobalts und der Platinmetalle, entstehen, das Ziel experimenteller Forschung. «Es gibt wohl kaum eine andere Körperklasse, über die so viel geschrieben worden ist, wie über die metallhaltigen Ammoniakate. Es liegen uns ganze Bücher vor (WELTZIEN, BÖDECKER, SCHIFF usw.), voll von theoretischen Auseinandersetzungen, die zu ihrer Deutung dienen sollen, außerdem die reiche Journalliteratur, welche das un-

¹ Vgl. E. REY, August Kekulé und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie, *Chimia* 20 (1966) 137-42.

² C. W. BLOMSTRAND, *Die Chemie der Jetztzeit*, Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg 1869.

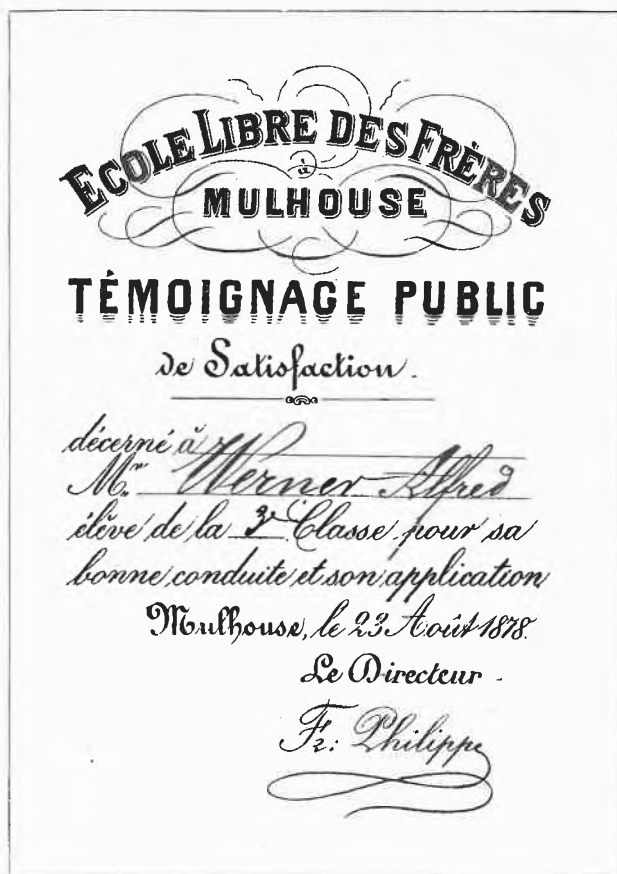
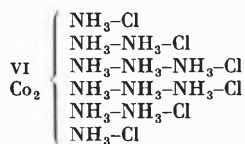


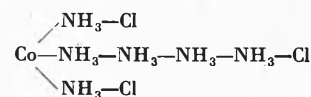
Abb. 1. «Primarschulzeugnis» des zwölfjährigen Alfred Werner

umgängliche Material zu den theoretischen Formelbauten geliefert hat.» Mit diesen Worten stellte BLOMSTRAND in seiner «Chemie der Jetztzeit» das Problem dar.

In den meisten Fällen zeigten diese Stoffe anomale und undurchsichtige chemische Reaktionen. Die Schwermetallatome und oft auch die Nichtmetalle konnten mit den üblichen qualitativen Nachweisreagentien nicht erfaßt werden, obwohl dieselben Methoden bei den «gewöhnlichen» Salzen keine Schwierigkeiten bereiteten. BLOMSTRAND versuchte mit folgender einfacher Hypothese den Knäuel zu entwirren: Zwei Atome desselben mehrwertigen Schwermetallelements bilden zusammen einen Komplex, an den die Substituenten (vorwiegend Stickstoffverbindungen, wie NH_3) individuell gebunden sind. Die dem Schwermetall am nächsten liegenden Partikel werden viel kräftiger angezogen als die entfernteren; die letzteren sind deshalb reaktiver und leichter substituierbar. Zum Beispiel das Hexammin-Kobalt (III)-Chlorid mit der damals als richtig angenommenen Bruttoformel $\text{Co}_2\text{Cl}_6 \cdot 12 \text{NH}_3$ wäre demnach folgendermaßen aufzufassen:



Die vorgeschlagene «Kettenformel» wird verständlicher, wenn man das vierwertige Kobaltatom figürlich darstellt c a b d , dann ergibt das Produkt des Aneinanderbindens zweier solcher Atome das einfache Bild d b a a' b' d' , womit aber über die wirkliche räumliche Lagerung der Atome noch nichts Endgültiges ausgesagt werden soll. Mit der Verbesserung der Molekulargewichtsbestimmungsmethoden auf der Basis von Messungen der Gefrier- und Siedepunkte sowie der elektrischen Leitfähigkeit konnte im Jahre 1880 der Beweis für den monomeren Charakter des oben beschriebenen Kobalt-Ammoniak-Komplexes erbracht werden. Es war der dänische Forscher JÖRGENSEN, der die «Kettenformulierung» von BLOMSTRAND übernahm und sie für die theoretische Deutung seiner experimentellen Ergebnisse benutzte. Nach seiner Schreibweise, die dann später zu einer fruchtbaren, langandauernden Kontroverse mit WERNER führte, war nun $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ so zu formulieren:



Auch seine Formel ließ die Existenz von Isomeren zu und erklärte befriedigend, warum die sehr nahe am Kobaltatom sitzenden Chloratome, die ja nach der Paarungstheorie von BERZELIUS sehr stark angezogen werden, mit Silbernitrat keine Fällung ergeben. Im Gegensatz zu den späteren Anschauungen WERNERS, die die Raumgeometrie in die Chemie der Komplexverbindungen hineingetragen haben, wollte JÖRGENSEN mit seinen Formeln keine Aussagen über mögliche räumliche Lagerung der an das Schwermetallatom gebundenen Partner machen.

Dies war ungefähr der Stand der Theorie der Metallkomplexverbindungen, als etwa um 1890 ALFRED WERNER auf den Plan trat und mit seinem genialen Kopf über diese Verhältnisse nachzudenken begann.

Werners frühe Arbeiten

Alfred Werner³ wurde am 12. Dezember 1866, also fast zwei Jahre nach der chemiehistorisch wichtigen Bekanntgabe der Benzoltheorie durch KEKULÉ, als viertes Kind aus zweiter Ehe in Mülhausen im Elsaß geboren. Werner war noch ein halbes Kind, als er bereits zu arbeiten begann. Er half seinen Eltern im bäuerlichen Gewerbe, das der Vater neben seinem Beruf – er war in einer Eisengießerei beschäftigt – in seiner freien Zeit betrieb. Mit sechs Jahren trat Alfred in die Ecole Libre des Frères à Mulhouse ein, die er als guter Schüler (Abb. 1), ausgerüstet mit einem kleinen Schulsack an elementaren Kenntnissen und einer großen eigenen Begabung, 1878

³ Vgl. GEORGE B. KAUFFMAN, *Alfred Werner, Founder of Coordination Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966.



A. Homer

verließ, um in eine höhere Schulstufe, die Ecole Professionnelle, überzutreten. Hier entzündete sich bereits seine Liebe zur Chemie, und schon mit achtzehn Jahren verfaßte er seine erste «wissenschaftliche» Arbeit, eine Skizze über Harnstoffderivate, die für seine jugendliche Begeisterungsfähigkeit beredtes Zeugnis ablegt. Kurz darauf treffen wir ihn als «Einjährig-Freiwilligen» unter deutscher Fahne in Karlsruhe. In dieser Stadt begann er sein Chemiestudium an der Technischen Hochschule, das er vom Herbst 1886 weg an dem damals schon weltberühmten Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich fortsetzte. Bei einer Reihe hervorragender Professoren wie GEORG LUNGE, ARTHUR HANTZSCH, F. P. TREADWELL genoß er eine vorbildliche Schulung. 1889 erwarb er das Chemikerdiplom und wurde hierauf Assistent bei GEORG LUNGE, dem großen Schriftsteller der chemischen Technologie und Vorstand der Abteilung für technische Chemie des Polytechnikums. Gleichzeitig nahm er unter Leitung des theoretisch hochbegabten und selbstkritischen Organikers ARTHUR HANTZSCH eine Doktorarbeit in Angriff mit dem Thema: *Über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen.*

Manchem Doktoranden ist der Zweck seiner Doktorarbeit wohl erst durch den in der Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag und die darauf folgende Besprechung klargeworden. Das war anders bei Werner. Unter der freundschaftlichen Führung von HANTZSCH, der erst vor kurzem als Nachfolger des berühmten VIKTOR MEYER auf den Lehrstuhl für organische Chemie berufen worden war, gelang dem genial veranlagten Doktoranden der erste große Wurf. Der Inhalt und die Ergebnisse seiner Dissertation gehen weit über die Bedeutung einer üblichen Doktorarbeit hinaus, begründen sie doch einen neuen Zweig der Chemie: die Stereochemie des Stickstoffs. In kühnem Gedankenflug stellt der junge Forscher zum erstenmal die Hypothese auf, «die drei Valenzen des Stickstoffs kommen in den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraeders zur Wirkung, in dessen vierter Ecke sich das Stickstoffatom selbst befindet». Mit der Annahme einer räumlichen und nicht planaren Anordnung der drei Stickstoffvalenzen, wie man dies früher vermutet hatte, ließen sich fast schlagartig alle möglichen stereoisomeren Konfigurationen an Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, speziell an Oximen und Hydrazonen, eindeutig erklären. Die ganze Dissertation, die uns im Nachlaß erhalten geblieben ist, in Werners gestochen scharfer Handschrift abgefaßt, stellt ein köstliches Dokument seines frühesten Erfolges dar (vgl. Abb. 2). Der Verfasser der Arbeit wurde Ende 1890, «unter besonderer Anerkennung vorzüglicher Leistung», mit dem Doktorhut belohnt. Anschließend folgt eine kurze Periode der Weiterausbildung am Collège de France, wo er beim geistreichen BERTHELOT lernt, chemische Probleme mit eigenen Ideen anzugehen und ausgefahrene Geleise zu meiden. Hier scheint der Gedanke an eine akademische Laufbahn endgültig ausgereift zu sein.

Nach Werners Rückkehr nach Zürich wird seine vor einem halben Jahr eingereichte Habilitationsschrift, unter Ernennung des Autors zum Privatdozenten am Polytechnikum, anfangs 1892, angenommen. Die handschriftlich erhaltene Arbeit umfaßt zwei gesonderte Teile: A. *Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz*, B. *Über Stereochemie des Stickstoffs in der Benzylhydroxamsäurereihe*. Im ersten und theoretischen Teil, der schon den Keim der späteren bahnbrechenden Koordinationslehre in sich trägt, entwickelt der 25jährige originelle und neuartige Gedanken zum Problem der Affinität, die mit den überlieferten Vorstellungen gerichteter Einzelkräfte brechen.

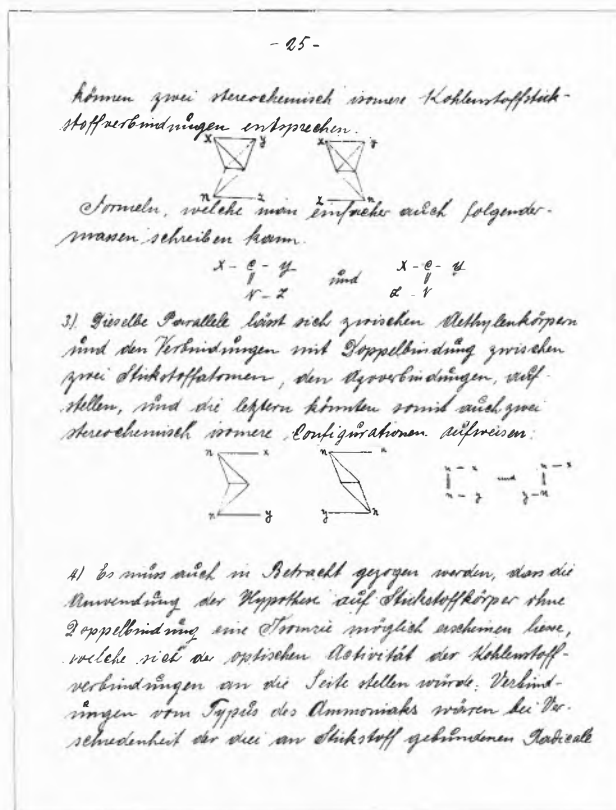


Abb. 2. Seite 25 aus der handschriftlichen Dissertation mit dem Thema *Über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen* von Alfred Werner (1890)

Er statuiert: «Die Affinität ist eine vom Zentrum des Atoms gleichmäßig nach allen Teilen einer Kugeloberfläche wirkende anziehende Kraft. Gesonderte Valenzeinheiten bestehen nicht. Die Valenz ist nur ein von Valenzeinheiten unabhängiges, empirisch gefundenes Zahlenverhältnis, in welchem die Atome sich miteinander verbinden» (vgl. Abb. 3). Es gelingt ihm unter Anwendung seiner Hypothese, einfache theoretische Grundlagen zu schaffen, die das Phänomen der Umwandlung optisch aktiver Substanzen in die racemischen Formen viel besser zu erklären vermögen, als das bei Annahme getrennter, an bestimmten Stellen des Kohlenstoffatoms gebundener Valenzeinheiten möglich ist. Im weiteren

überträgt er konsequent seine Anschauungen auf Benzolabkömmlinge, die Stereochemie des Stickstoffs und auf die Veränderlichkeit der einfachen Kohlenstoffbindung. Tönt die Fassung des folgenden Abschnitts nicht geradezu prophetisch (Seiten 58, 59, 63 und 64 der Handschrift): ... «Die verschiedene Festigkeit der Kohlenstoffbindung in verschiedenen Molekülen ist darnach gerade dadurch bedingt, daß die Kohlenstoffatome in denselben wirklich mit quantitativ verschiedenen Affinitätsbeträgen gebunden sind und daß die übrigen am Kohlenstoff gebundenen Atome ebenfalls überall verschiedene Affinitätsbeträge des Kohlenstoffatoms für sich in Anspruch nehmen. Um dies nur an dem letzt-erwähnten Beispiel speziell durchzuführen, so bedeutet die leichte Abspaltung eines als -COOH vorhandenen Kohlenstoffatoms von seinem Nachbarkohlenstoffatom, daß ersteres wirklich mit viel weniger Affinität an letzteres gefesselt ist als in anderen Fällen, und zwar deshalb, weil der Hauptbetrag seiner Affinität durch den Sauerstoff in Beschlag genommen ist ... Mit derartigen Vorstellungen wird selbstverständlich der Boden der eigentlichen schematischen Strukturtheorie teilweise verlassen; dafür scheint mir aber die Aussicht auf eine präzisere mathematische Behandlung des Affinitätsproblems eröffnet zu werden.» Und sie wurde durch Werner tatsächlich eröffnet!

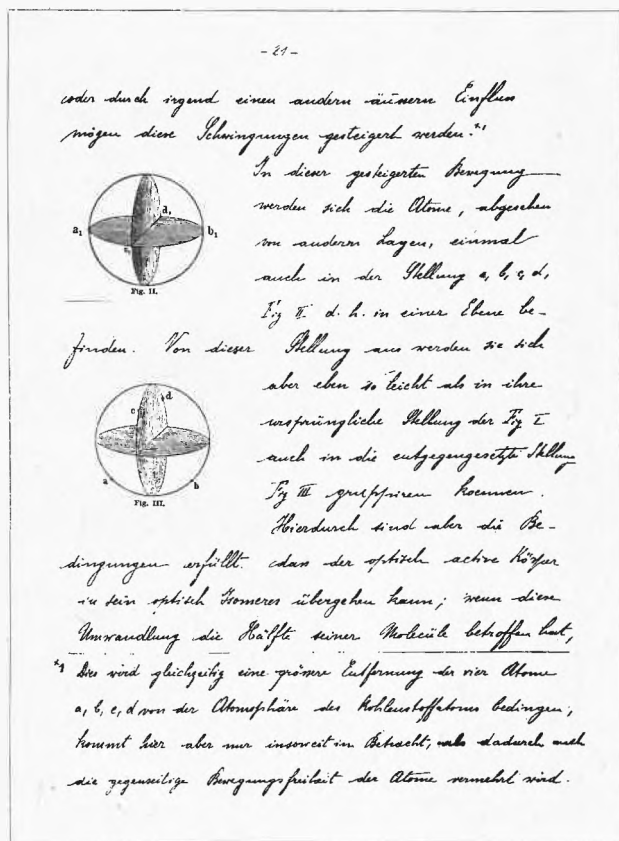


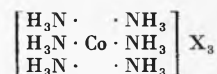
Abb. 3. Seite 20 aus der handschriftlichen Habilitationsschrift, worin Werner der klassischen Valenzlehre entgegentritt mit dem Thema *Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz* (1891)

Die Koordinationslehre

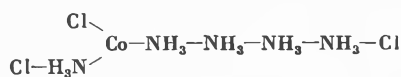
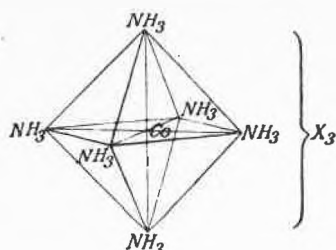
Die Geschichte der Chemie kennt Phasen, in denen die mit Bienenfleiß angehäuften experimentellen Tatsachen plötzlich in einem Anlauf systematisch geordnet und theoretisch zusammengefaßt werden. Eingeleitet werden solche Zeitabschnitte durch einzelne Systematiker, die aufgrund genialer Hypothesen universell anwendbare Denkschemas zur Verfügung stellen, die ermöglichen, Widersprüche zu glätten, Unverstandenes zu klären und Künftiges vorauszunehmen. Das trifft sicher zu auf die Oxydationslehre LAVOISIERS, die Strukturlehre und die Benzoltheorie KEKULÉS und in ganz besonderem Maße auf die WERNERSche Koordinationslehre.

Werner verwirft vorurteilsfrei die Anwendung der klassischen Valenzlehre auf die anorganischen «Molekülverbindungen» (Hydrate, Metallkomplexe, Doppelsalze usw.) und entwickelt für sie unter Zugrundelegung des zentralen Begriffs «Koordinationszahl» ein eindrucksvolles Lehrgebäude, welches Tausende bekannter Verbindungen einheitlich zusammenfaßt und zahlreiche Isomerieerscheinungen dieses Gebietes auf einfachste Weise zu erklären erlaubt. Unermüdlich, Tag und Nacht, arbeitet Werner während des Sommers im Jahre 1892 an seiner Theorie. Wir wissen aus seinem eigenen Munde, daß ihn die fundamentalen Gedanken blitzartig überraschten. Morgens um zwei Uhr schreckte er aus dem Schläfe auf; die von seinem Gehirn schon lange gesuchte Lösung hatte sich eingestellt. Er erhob sich sofort vom Lager, und abends um fünf Uhr war die Koordinationslehre in ihren wesentlichen Teilen abgeschlossen. Es brauchte aber noch eine ungeheure Kraftanstrengung, bis die umfangreiche und wie aus einem Guß sich präsentierende Abhandlung *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen* anfangs 1893 in der neugegründeten *Zeitschrift für anorganische Chemie* abgedruckt werden konnte.

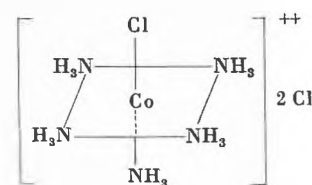
Wir können den Inhalt und die Nomenklatur der Koordinationslehre als bekannt voraussetzen. Trotzdem ist es reizvoll, an einem kleinen Beispiel in Erinnerung zu rufen, wie sauber und klar Werner die Struktur und den räumlichen Bau von Molekülverbindungen der damals noch gültigen Formel $\text{CoX}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ erfaßt hatte: «Die Konstitution der Hexamminkobaltsalze entspricht folgender Strukturformel



Die einfachste stereochemische Auflösung dieser Formel wird durch eine möglichst symmetrische räumliche Verteilung der sechs Ammoniakgruppen um das Kobaltatom gegeben. Diese räumliche Verteilung ist die oktaedrische, d. h. die Anordnung der Ammoniakmoleküle in den Ecken eines regulären Oktaeders um das zentrale Kobaltatom:



(JÖRGENSEN)



(WERNER)

Mit der Stellung der X_3 außerhalb dieser Oktaedersphäre brauchen wir uns nicht zu beschäftigen, da die räumlichen Lagen dieser Gruppen, infolge ihrer elektrolytischen Dissoziationsfähigkeit, schwerlich bestimmbar sein werden.» Es ist das klassische Bild zweier konzentrischer räumlicher Bindungssphären um das kugelförmig gedachte Zentralatom. In der inneren Sphäre, dem eigentlichen Komplex, sind die Partikel koordinativ, d. h. *nicht ionogen*, gebunden (definiert durch den strukturellen Begriff der Koordinationszahl); die äußere Sphäre enthält die *ionogen* gebundenen, elektrolytisch leicht abdissoziierbaren Partikel.

Wie wir schon oben dargelegt haben, sind die Metallkomplexverbindungen jahrelang vor der Geburt der Wernerschen Koordinationslehre fleißig und seriös durchforscht worden. Besonders die Vorarbeiten des dänischen Chemikers SOPHUS MAD S JÖRGENSEN (Abb. 4) boten eine wesentliche Grundlage zur Überprüfung der Wernerschen Theorie. Es entspricht ganz dem Sinne Werners, wenn an dieser Stelle des leidenschaftlichen und selbstlosen Forschers Jørgensen⁴ gedacht wird. Der Däne glaubte nicht an Werners Theorie. In einem edlen und auf beiden Seiten fair geführten langjährigen wissenschaftlichen Wettstreit rangen beide um die Konstitutionsaufklärung der anorganischen Komplexverbindungen, wobei der Ältere dem jungen Feuergeist ehrenhaft unterlegen ist. JÖRGENSEN wurde im Jahre 1906 von der Academie des Sciences mit der Lavoisier-Medaille ausgezeichnet; WERNER wurde im Jahre 1913 als erster Schweizer Chemiker mit dem Nobelpreis geehrt, «in Würdigung seiner Arbeiten über die Bindung von Atomen in Molekülen, durch die er neues Licht auf alte Probleme geworfen und neue Forschungsgebiete, speziell der anorganischen Chemie, erschlossen hat».

Worin bestand der Widerstreit der Meinungen? Diese Frage läßt sich kurz an einem einzigen Beispiel erhellen. Erhitzt man Kobalt-hexamminchlorid, so wird unter Abspaltung eines Ammoniakmoleküls Kobalt-pentamminchlorid erhalten. Jørgensen konnte nun zeigen, daß in diesem Molekül ein Chloratom besonders stark gebunden ist. In Übereinstimmung damit nahm er richtig an, dieses wenig reaktive, maskierte Chloratom sitze direkt am Kobaltatom, und schlug eine von der Wernerschen Auffassung verschiedene Formel vor:

Beide stehen in Übereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen. Doch berücksichtigt die Formulierung von Werner die Reaktivität der zwei Chloratome besser, da sie nur elektrostatisch gebunden sind. Außerdem konnte er mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen beweisen, daß das in Wasser gelöste Kobalt-pentamminchlorid in drei Ionen zerfallen ist, was die Formel von Jørgensen nicht erklären kann.

Man sollte glauben, die Chemiker hätten Werners Gedanken, die er in seiner Koordinationslehre geäußert hatte, sofort aufgegriffen und nutzbar gemacht. Das war aber lange Jahre nicht der Fall. Der Zürcher Nonkonformist fand zunächst wenig Anhänger. Seine Theorie war für die in der damaligen Zeit hauptsächlich organisch orientierten Chemiker fremd. Inzwischen wurde Werner aufgrund seiner außerordentlichen Leistungen als Ordinarius an die Universität Zürich gewählt (1895). Damit wurden seine Arbeitskraft und seine schöpferische Produktivität noch weiter angespornt. Das großangelegte



Abb. 4. Überzeugter wissenschaftlicher Gegner der Wernerschen Koordinationslehre war SOPHUS MAD S JÖRGENSEN (1837–1914), Professor für Chemie in Kopenhagen

⁴ Vgl. GEORGE B. KAUFFMAN, Sophus Mads Jørgensen (1837–1914), *J. Chem. Educat.* 36 (1959) 521.

Lehrbuch der Stereochemie erschien im Jahre 1904, «seinem Lehrer und Freunde, Herrn Prof. Dr. Arthur Hantzsch in Leipzig, in Dankbarkeit gewidmet». Seine Anschauungen über den Aufbau der chemischen Verbindungen faßte er unter dem einheitlichen Gesichtspunkt der Koordinationslehre in der bahnbrechenden Systematik *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Verbindungen* im Jahre 1905 zusammen. Mit einem Stab von Mitarbeitern mußten nun für seine ersonnenen Theorien in mühsamer Kleinarbeit experimentelle Beweise erbracht werden. Über zweihundert Dissertationen entstanden, und die Zahl seiner Publikationen überstieg bald die hundertfünfzig. Nach achtzehn Jahren gelang ihm die aufsehenerregende Synthese optisch aktiver Kobaltkomplexe, deren Existenz er aus der Oktaedertheorie vorausgesagt hatte. Noch unklar war das Wesen der Bindungsverhältnisse innerhalb der Komplexverbindungen. Die Lösung dieses Problems blieb der heutigen Zeit vorbehalten.

Das Periodensystem nach A. Werner

Es ist wenig bekannt, daß der Systematiker Werner auch vor dem System der Elemente nicht halt machte und ordnend eingriff (Abb. 5). Im historischen, kurzperiodigen System nach MEYER und MENDELJEFF (1869) bereitet die Einordnung der Nebengruppen offensichtliche Schwierigkeiten. Kupfer, Silber und Gold neben den unedlen Alkalien unterzubringen, ist unschön. Noch gewaltsamer mutet die Einordnung der Seltenen Erden an. Diese Widersprüche vermeidet Werner mit folgenden Maßnahmen. Er entwirft 1905 ein für viele Zwecke vorteilhafteres «langperiodiges» System der Elemente. Die störenden Nebengruppen sind bis auf die Seltenen Erden verschwunden. Nd und Pr werden trotz irregulärer Atomgewichte an die «verwandtschaftlich» richtigen Stellen gesetzt. Die Edelgase schließen jede Periode ab, und die Verteilung der Elemente wird so vorgenommen, daß man die Familienbeziehungen erkennen kann. Be und Mg werden definitiv in die Zn-Cd-Gruppe eingereiht. Das horizontale langperiodige System nach Werner hat sich überall eingebürgert und ist besonders nützlich und übersichtlich, wenn man die Seltenen Erden zusammen auf einen einzigen gemeinsamen Platz verweist. Abb. 5a

ist chemiehistorisch wertvoll. Es handelt sich um einen handschriftlichen Entwurf Werners vor dem Jahre 1905. Er stellt eine Vorstufe zur endgültigen Lösung dar und gibt uns Einblick in Werners systematisches Schaffen. Versetzt man die rechtsstehenden Alkali- und Erdalkalimetalle ganz nach links, dann erhält man die von Werner endgültig vorgeschlagene Form (Abb. 5b). Wieviel Nachdenken, Überlegung und Intuition in diesen und vielen andern Formulierungen Werners stecken, erkennt man erst, wenn man, wie hier z.B. an der Wiedergabe der beiden Handschriften, die Klärung seiner Gedanken verfolgen kann.

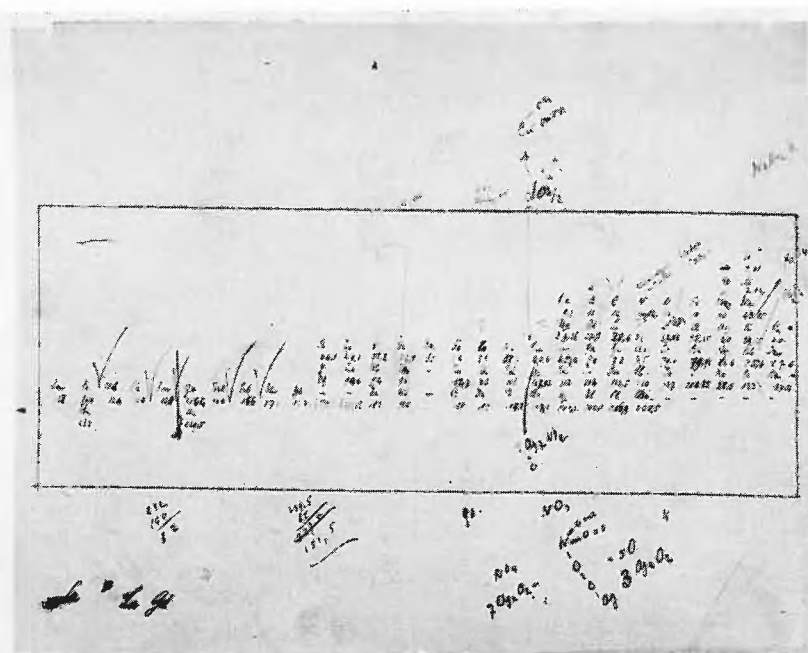
Werners Persönlichkeit

Alfred Werner als Mensch ist schon mehrmals von berufener Seite gewürdigt worden⁵. Trotzdem soll der vorliegende Aufsatz nicht beschlossen werden, ohne die imponierende Persönlichkeit dieses großen und erfolgreichen Forschers streifend zu beleuchten. Er war mit einer Zürcher Pfarrerstochter verheiratet und bewohnte mit den beiden Kindern Alfred und Charlotte ein gastfreundliches Haus in der Nähe des chemischen Instituts. Die zähe Schaffernatur des Elsässers und ein ausgesprochener Hang zu entspannender Geselligkeit waren in ihm vereint. Von seinen Studenten wurde er verehrt, obwohl er kein «leichter» Examinator war. Sein rauhes Äußere paßte nicht allen, aber seine Freunde liebten ihn. Einer so genialen wie eigenwilligen Natur blieben Neider und Unverständnis nicht erspart. Professor PAUL KARRER⁶, Schüler und Nachfolger von Alfred Werner an der Universität Zürich, schrieb kürzlich: «Veröffentlichungen über Alfred Werner enthalten oft Angaben, die vollkommen unrichtig sind, und andere, die nur halbe Wahrheiten darstellen. Leider gibt es kaum einen Weg, diese falschen Angaben öffentlich richtigzustellen.» Werner wurde im Alter von fünfzig Jahren von einer schweren Krankheit befallen, die ihn zwang, die Lehrtätigkeit aufzugeben. Am 15. November 1919 erlöste ihn der Tod. Aber sein Name und sein Ruhm leben als unsterbliches wissenschaftliches Vermächtnis weiter.

⁵ PAUL KARRER, Alfred Werner 1866–1966 in memoriam, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) El-16.

⁶ PAUL KARRER, Dissertation *Untersuchungen über Valenzisomerie beim Kobalt*, Zürich 1911.

5a



5b

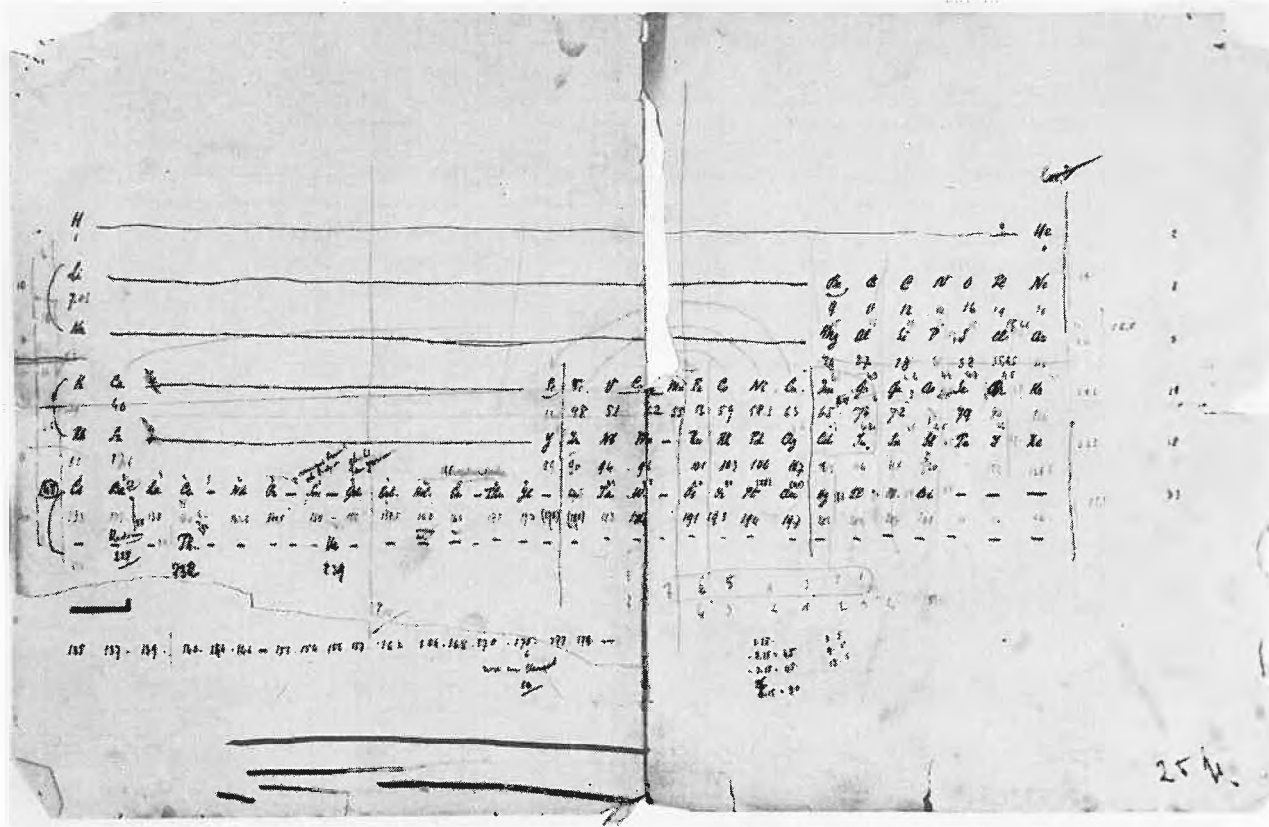


Abb. 5. Zwei Entwürfe Alfred Werners zu seinem langperiodigen System der Elemente (ungefähr 1904).
 Bei der Figur 5a setzt er die Alkali- und Erdalkalimetalle auf der rechten Seite nach den Edelgasen. Später bringt er diese beiden Gruppen ganz nach links außen an den Anfang der Tabelle und erhält das endgültige langperiodige System, wie es durch die Figur 5b dargestellt wird. Ganz rechts außen bemerkt man die Anzahl Elemente pro Periode: 2, 8, 8, 18, 18, 33