Forschung Wissenschaft

Chemische Systematik*

Von G. SCHWARZENBACH

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Eine Abschiedsvorlesung kann doch wohl nur den Sinn haben, Rückschau zu halten auf die Entwicklung der Wissenschaft, mit der man sich so lange beschäftigt hat, und zu versuchen, deren heutige Situation zu kennzeichnen. Das ist allerdings keine einfache Aufgabe, und ich möchte betonen, daß es sich lediglich um eine sehr persönliche Schau handeln kann. Es ist nicht zu vermeiden, Wertungen vorzunehmen, bei denen es sich um Ermessensfragen handelt, weil begrenzte persönliche Erfahrung und persönliche Veranlagung hineinspielen.

Es ist die traditionelle Aufgabe des Vertreters der Anorganischen Chemie, den Studierenden einen ersten Überblick zu geben über die allgemeine Chemie, d.h. über die Erscheinungswelt der Chemie sämtlicher Elemente. Wie ist dieser überwältigenden Fülle von Tatsachen beizukommen? In bezug auf die Methoden, mit denen dieses zu erreichen versucht wurde und wird, hat sich die Situation seit meinem Studienbeginn gewaltig verändert. Im Winter 1922/23 hörte ich in meinem ersten Semester die Einführungsvorlesung von HERMANN STAUDINGER, der nicht nur die Kohlenstoffverbindungen, sondern auch diejenigen der metallischen Elemente mit Hilfe der Valenzbegriffe KEKULÉS abhandelte. Drei Jahre nach dem Tod von ALFRED WERNER war von dessen Koordinationslehre – die an der Universität Zürich entstanden war – an der Nachbarhochschule noch kaum ein Einfluß zu spüren. Die damals eben frisch geborene elektronische Valenzlehre war auf dem europäischen Kontinent völlig unbeachtet geblieben.

Dank diesem etwas altmodischen Unterricht lernte ich das am Schluß des letzten Jahrhunderts in der Chemie übliche Denken kennen, so daß ich sozusagen alles persönlich miterlebt habe, was in unserem Jahrhundert die Chemie umgestaltet hat. Das größte Ereignis ist natürlich die Entwicklung der Atomphysik, was sich langsam auch auf die Chemie auszuwirken begann und zu einer drastischen Änderung chemischer Begriffe führte. Ein Vergleich moderner Lehrbücher mit solchen der Jahrhundertwende zeigt das eindrücklich. Welches ist nun heute die Situation, nachdem fast ein halbes Jahrhundert verflossen ist, seit es HEITLER und LONDON gelang, eine quantenmechanische Deutung der chemischen Bindung zu geben? Ist nun, nach so langer Zeit, die Chemie zur Physik der Elektronenhülle geworden, wie es DIRAC in den dreißiger Jahren voraussagte? Darauf möchte ich antworten, daß tatsächlich kein Grund besteht, daran zu zweifeln, daß die physikalische Natur der chemischen Bindung geklärt worden ist, und zwar wohl endgültig. Andererseits kann aber gar keine Rede davon sein, daß es gelungen wäre, die reiche chemische Phänomenwelt mit Hilfe physikalischer Prinzipien zu meistern, und ein solches Meistern ist doch wohl das Hauptproblem, wenn man allgemeine Chemie zu unterrichten hat. Dazu benötigen wir immer noch wesentlicher Begriffe aus der autochthon der Chemie entwach-

Tabelle 1. Entwicklungsgeschichte der Chemie

1677	*The Sceptical Chemist* (R. BOYLE)
~1700	Phlogiston-Theorie (G. E. STAHL)
1790	Sauerstoffverbrennungstheorie (A. L. LAVOISIER)
1807	Atomtheorie (J. DALTON)
1812	Dualistische Valenzlehre (J. BERZELIUS)
1860	Unitarische Valenzlehre (A. S. COUPER, A. KEKULÉ, A. M. BUTLEROV)
1869	Periodisches System der Elemente (G. I. MENDELÉEFF)
1874	Stereochemie (I. H. VAN'T HOFF, J. A. LE BEL)
1893	Koordinationslehre (A. WERNER)
1896	Radioaktivität (H. BECQUEREL)
1912/13	Atommodell: Kern und Elektronenwolke (E. RUTHERFORD, N. BOHR)
1913	Ordnungszahl = Kernladung (H. G. J. MOSELEY)
1913	Erste Kristallstruktur (W. L. and W. H. BRAGG)
1916	Elektrostatische Valenzlehre (W. KOSSEL)
1916/22	Elektronische Valenzlehre (G. N. LEWIS)
1927	Quantenmechanische Deutung der H_2-Molekel (W. HEITLER, F. LONDON)
1930	Elektronische Formulierung organischer Reaktionen (R. ROBINSON, C. K. INGOLD)
1934	Valence Bond Method (L. PAULING)
1935	Molecular Orbitals (R. S. MULLIKEN)
1950–55	Kristallfeld- und Ligandfeldtheorie (H. HARTMANN, L. E. ORGEL, J. S. GRIFFITH, C. K. JØRGENSEN)

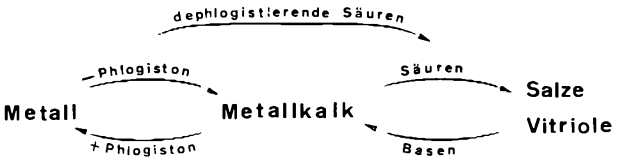
* Abschiedsvorlesung vom 30. November 1973

senen Systematik. Vielen ist das kaum mehr bewußt, weil es durch die Art und Weise, wie man heute Chemie zu unterrichten pflegt, verschleiert wird. Hier wäre mehr Ehrlichkeit am Platz! Ohne die vorausgegangene chemische Systematik wäre auch die Entwicklung der Atomphysik gar nicht möglich gewesen, und Systematik ist auch für die heutige chemische Forschung noch immer von erstklassiger Wichtigkeit. Ich möchte behaupten, daß chemische Systematik die fruchtbarste Methode ist, um die Physik der Elektronenhülle zu erforschen, wenn wir die Chemie tatsächlich so nennen wollen.

Mit einem Gang durch die Geschichte der Chemie möchte ich vorerst verdeutlichen, was unter chemischer Systematik zu verstehen ist (s. Tabelle 1). Jede Wissenschaft beginnt mit einer sauberen Beschreibung und Ordnung der Tatsachen. Dieses bereitete in der Chemie besondere Mühe. Das rationale Denken fand nur schwer einen Ansatzpunkt. Vorerst hatte man sich darüber klarzuwerden, was unter einem chemischen Element zu verstehen sei. Diese Problematik wird in ROBERT BOYLES *The Sceptical Chemist* diskutiert und dort auch die noch heute gültige Definition des chemischen Elementes gegeben. Ohne Zweifel war das der Beginn der wissenschaftlichen Chemie.

Die Aufgabe war nun klar formuliert: man hatte die Elemente zu suchen. Damals waren schon einige hundert Stoffe bekannt – Metalle, deren Kalke, zahlreiche Salze sowie Säuren und Basen. Welche von diesen Stoffen sind als Elemente zu bezeichnen, d.h. welche sind nicht in einfachere Stoffe spaltbar und kann man nicht aus einfacheren Stoffen zusammensetzen? Diese Frage wurde während des 18. Jahrhunderts beantwortet, und wir verdanken diese hervorragende Leistung der Phlogistontheorie. Ich glaube, daß dieser Erfolg auf eine Systematik der chemischen Reaktivität zurückgeht. Nach der damaligen Lehre gibt es zwei wesensverschiedene Reaktionstypen: Phlogistonübertragungen einerseits und Säure-Base-Prozesse andererseits (Schema 1). Die

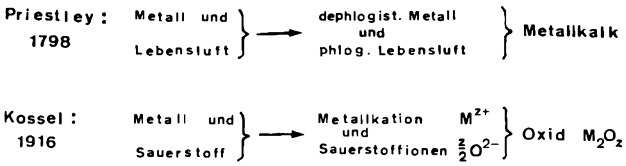
Schema 1. Phlogistonlehre



Herstellung genetischer Beziehungen zwischen Metall, Metallkalk und den Salzen war für die Entdeckung der Elemente äußerst wichtig, denn sie führte zu Überwindung des Glaubens an die Metallverwandlung. Man lernte das betreffende Metall in seinem Kalk und in seinen Salzen erkennen. Die Entstehung von Silber beim Abtreiben von Rohblei ist z.B. in der alchemistischen Literatur immer wieder als Metallverwandlung aufgeführt. Erst die Phlogistiker erkannten, daß das Silber schon im Rohblei enthalten ist, denn man kann es ja nachweisen in der Lösung des Rohbleis in Scheidewasser (HNO_3). Am Schluß der Phlogistonepoche stand fest, daß es viele Metalle gibt, die alle ihren typischen Kalk und ihre typischen Salze geben und die man nicht ineinander verwandeln kann. Der Befund, daß es so viele Elemente gibt, und nicht nur deren drei oder vier, wie man in den vorhergehenden Jahrhunderten glaubte, machte ein radikales Umdenken nötig.

Ich erwähne diese alte Geschichte nicht nur als ein Beispiel des Erfolges einer frühen Systematik. Die Unterscheidung der zwei Reaktionstypen der Phlogistonepoche ist auch deshalb bemerkenswert, weil sie mit unserer modernen Klassifikation übereinstimmt, nämlich der Unterscheidung der Redoxprozesse einerseits und der Säure-Base-Reaktionen andererseits. Auf einem langen Umweg, nach mehr als hundert Jahren, ist man wieder zu dieser einfachen Klassifikation der chemischen Reaktivität zurückgekehrt, was doch wohl zeigt, daß es sich um eine zweckmäßige Systematik handelt. Unsere heutige Auffassung der Redoxreaktionen als Elektronenübertragungen läßt erkennen, daß das alte Phlogiston in Beziehung steht zum heutigen Elektron, das Elektron als Stoff aufgefaßt, der sich mit anderen Stoffen verbinden kann. Die Analogie geht bis in alle Einzelheiten. Phlogiston ist das «metallische Prinzip» und wurde verantwortlich gemacht für die typischen Eigenschaften der Metalle, und in der Tat rühren diese von frei beweglichen Elektronen her. Das Phlogiston wird zugeführt mit Reduktionsmitteln wie Kohle, und diese Phlogistierungsmittel sind oft brennbar, was dem Phlogiston seinen Namen gab. Oxydationsmittel andererseits sind Dephlogistierungsmittel. PRISTLEY bezeichnete den von ihm entdeckten Sauerstoff als dephlogistierte Luft (oder Lebensluft), die eifrig bestrebt ist, Phlogiston aufzunehmen. In seiner letzten Publikation, *The Theory of Phlogiston Established* – eine Verteidigung gegen LAVOISIER –, wird ausgeführt, daß bei der Metallverbrennung Phlogiston vom Metall auf den Sauerstoff übertritt und das dephlogistierte Metall zusammen mit dem phlogistierten Sauerstoff den Metallkalk bilde, so wie wir heute durch Elektronenübertragung Metallionen und Sauerstoffionen bilden und dann diese zum Metalloxidgitter zusammensetzen (Schema 2).

Schema 2. Metallverbrennung



Diese Geschichte vom Phlogiston-Elektron lehrt uns noch etwas weiteres. Ordnungsprinzipien erscheinen oft in Form von Modellen und Bildern. Ihre Zweckmäßig-

keit sollte aber nicht beurteilt werden an Äußerlichkeiten solcher Bilder. Die alte Vorstellung des Phlogistons ist physikalischer Unsinn, und eben deshalb wurde sie von LAVOISIER bekämpft (Tabelle). Aber mit diesem so anfechtbaren Bild erreichte man eine sehr umfassende Systematik, die beim Übergang zur Theorie von LAVOISIER eingebüßt wurde. Für LAVOISIER war eine Oxydation nur noch eine Reaktion mit Sauerstoff – wie es ja im Namen zum Ausdruck kommt – und das Bewußtsein, daß analoge Prozesse mit anderen Chalkogenen oder mit Halogenen wesensgleich sind, war verlorengegangen. Das Ordnungssystem des Phlogistikers war allgemeiner, denn er konnte die Metalle auch mit Schwefel, Chlor und anderen Oxydationsmitteln dephlogistieren. Es ist deshalb begreiflich, daß sich zahlreiche Zeitgenossen von LAVOISIER, wie PRISTLEY und CAVENDISH, gegen dessen neues System wehrten, obschon es physikalisch so vernünftig war. Daß LAVOISIERS Ablehnung des Phlogistons, z. B. wegen dessen negativem Gewicht, die alten Systematiker nicht beeindruckte, beweist, daß es sich für diese um eine Abstraktion handelte und die stofflichen Aspekte des Bildes nicht für wichtig galten.

Heute erreicht man die Verallgemeinerung der Begriffe Oxydation (mit y und nicht mit i geschrieben, weil Sauerstoff nicht im Spiel zu sein braucht) und Reduktion damit, daß man sich die Reaktionen in zwei Schritten ablaufend denkt. Mit dem Redoxschritt erzeugen wir vorerst Atomionen und setzen erst diese zu den Verbänden zusammen. Wieder wird dabei eine Abstraktion vorgenommen, denn es ist klar, daß der Vorgang in Wirklichkeit nicht derart stufenweise vor sich geht. Die Abstraktion betrifft die Atomionen, deren Ladung lediglich formaler Natur ist [z. B. Mn (II), Mn (III), Mn (IV) in den verschiedenen braunschwarzen Manganoxiden, von denen die alten Chemiker schon wußten, daß ihr «Phlogistongehalt» variabel ist]. Wir nennen diese Ladung Oxydationszahl und stellen fest, daß wir wieder Mühe haben, eine strenge physikalische Definition zu geben. Solchen abstrakten Begriffen der chemischen Systematik begegnen wir auch später wieder.

Ich will nun schildern, wie das heutige Schema entstanden ist, und zur Entwicklungsgeschichte zurückkehren (Tabelle). Nachdem die häufigsten Elemente entdeckt waren, begann man sich für die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen zu interessieren. Das Resultat waren die stöchiometrischen Gesetze und DALTONS Atomtheorie das Produkt der rationalen Systematik dieser Erscheinung. Damit war die chemische Verbindungsbildung als Kombination von Atomen erkannt und das Hauptproblem der Valenzlehre tauchte auf, nämlich: Welches sind die Regeln, nach denen Atome sich miteinander verbinden? Die Antwort konnte nur durch eine Systematik der Verbindungen gefunden werden. Empirisch hatte man zu untersuchen, welche Atomkombinationen bestandfähig sind. Es entstanden nacheinander zwei radikal verschiedene Antworten auf die Frage nach den bei der Verbindungsbildung herrschenden Regeln, die mit dem Namen BERZELIUS einerseits und KEKULÉ andererseits verknüpft sind, nämlich die dualistische und die unitarische Valenzlehre.

BERZELIUS arbeitete fast ausschließlich mit Verbindungen metallischer Elemente und machte von der Elektrolyse regen Gebrauch, die nach der Entwicklung der Volta-Säule als Stromquelle möglich geworden war. Er kam dabei zur Überzeugung, daß das Reaktionsgeschehen durch elektrische Gegensätzlichkeit der Atome beherrscht werde (Schema 3). Die Annahme von polaren Atomen erlaubte ihm eine Ordnung der Elemente, die dem kontinuierlichen Übergang von den Metallen zu den Nichtmetallen zum Ausdruck bringt. Diese polaren Atome erlaubten zugleich, die Intensität der Wechselwirkung bei der Verbindungsbildung darzustellen, indem BERZELIUS die Elemente derart anordnete, daß zwei Elemente um so weiter voneinander entfernt sind, also um so gegensätzlicher sind in ihrer Polarität, je intensiver sie miteinander reagieren. Diese alte Polaritätsreihe entspricht unserer heutigen Ordnung der Elemente mit Hilfe der Elektronegativität. Analog wie das Phlogiston, sind auch die polaren Atome von BERZELIUS physikalischer Unsinn. Es lassen sich aber damit offen-

Schema 3. Polarität von BERZELIUS und Elektronegativität

BERZELIUS, 1843

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

Polarität negativ → abfallend

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

Polarität positiv → ansteigend

PAULING, 1939

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 Zn Cr Ti Mn Al Mg Li Ca Sr Ba Na K

Elektronegativität → fallend

Schema 4. Verbindungsbildung nach BERZELIUS

Element (1)	+	Element (2)	→	Binäre Verbindung
Binäre Verbindung (1)	+	Binäre Verbindung (2)	→	Ternäre Verbindung

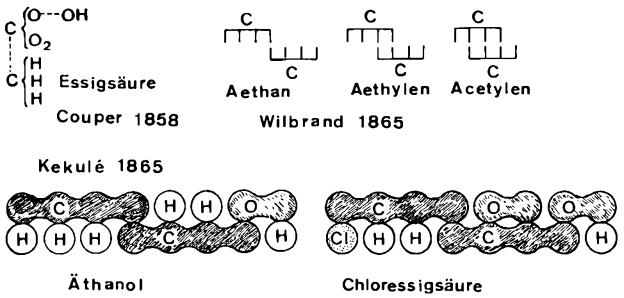
positiv und negativ bedeuten die Polaritäten der Atome bzw. die Restpolaritäten der binären Verbindungen

positiv		negativ			positiv		negativ		
S	+	3 O	=	SO_3	Pt	+	4 Cl	=	$PtCl_4$
2 Na	+	O	=	Na_2O	K	+	Cl	=	KCl
Na_2O	+	SO_3	=	$Na_2O \cdot SO_3$	2 KCl	+	$PtCl_4$	=	$2\,KCl \cdot PtCl_4$
Fe	+	3 Cl	=	$FeCl_3$	Ni	+	O	=	NiO
2 H	+	O	=	H_2O	NiO	+	SO_3	=	$NiO \cdot SO_3$
$6\,H_2O$	+	$FeCl_3$	=	$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$	$6\,NH_3$	+	$NiO \cdot SO_3$	=	$NiO \cdot SO_3 \cdot 6\,H_2O$

sichtlich Beziehung wiedergeben, die wesentlich sind. Es handelt sich um die Charakterisierung der Elemente als Metall oder Metalloid. Die Polarität der Berzeliusschen Atome ist ein Maß für die Gegensätzlichkeit Metall–Nichtmetall. Ein solches Maß ist für die Chemie grundlegend wichtig, und es ist bemerkenswert, daß es auch heute Schwierigkeiten macht, ein solches Maß zu finden, welches sich physikalisch einwandfrei definieren läßt. Unser heutiger Begriff der Elektronegativität ist in dieser Beziehung ja keineswegs befriedigend.

Die dualistische Valenzlehre leistete noch etwas Weiteres. Da sich die Polaritäten der Atome bei der Kombination nicht völlig kompensieren sollen, verbleibt nach BERZELIUS auf den binären Verbindungen noch eine gewisse Restpolarität, so daß sie sich untereinander nochmals verbinden können zu Verbindungen höherer Ordnung. Die Zahl solcher Verbindungen zwischen Verbindungen war schon zu BERZELIUS' Zeiten überwältigend groß. Man hatte aber keinerlei Mühe mit deren Formulierung (Schema 4). Wir werden gleich sehen, daß die unitarische Valenzlehre bei diesen Verbindungen höherer Ordnung in Schwierigkeiten geriet.

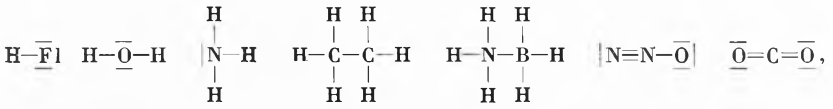
Schema 5. Unitarische Valenzlehre



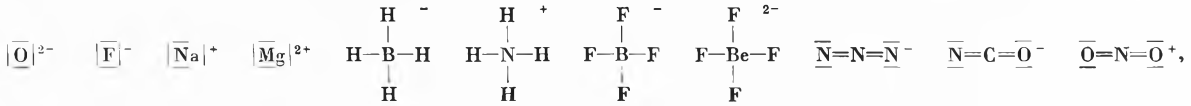
Nach dem dualistischen Prinzip war es aber nicht erlaubt, gleichartige Atome miteinander zu verbinden. Die Behauptung AVOGADROS, wonach die gasförmigen Elemente diatomare Molekeln enthalten, wurde deshalb von BERZELIUS mit Vehemenz abgelehnt, und die Verbindungen des Kohlenstoffs, die ab 1830 aus pflanzlichem und tierischem Material in rasch wachsender Zahl isoliert wurden, konnten nur gezwungen formuliert werden. Offensichtlich handelte es sich um Stoffe eines ganz andern Typs, die ein anderes Ordnungsprinzip benötigten: die unitarische Valenzlehre (Schema 5). Gegensätzlichkeit ist nun kein Erfordernis mehr für die Verbindungsbildung, und man kann sowohl gleiche als auch ungleiche Atome miteinander verknüpfen. Wichtig ist in der neuen Lehre die Anzahl solcher Verknüpfungsstellen am Atom, KEKULÉS Atomizität. Die Existenz optischer Isomerer machte es weiter (VAN T'HOFF, LEBEL 1874) notwendig anzunehmen, daß diese sogenannten Valenzen – von KEKULÉ als Buckel seiner wurstförmigen Atome verbildlicht – in bestimmte räumliche Richtungen ausstrahlen. Mit der Regel, daß diese vorgegebenen Valenzen an den Atomen abzusättigen seien, wobei keine freie Valenz übrigbleiben darf, gelang es, die Verbindungen, welche die Nichtmetalle untereinander bilden, insbesondere die Kohlenstoffverbindungen, fast lückenlos abzuleiten. Diese unitarische Valenzlehre war ein enormer Erfolg und öffnete tatsächlich das Tor zur Welt der organischen Chemie. Sie versagte aber andererseits bei der Chemie der metallischen Elemente, was den Anstoß gab zur Schaffung der Koordinationslehre.

Um die Jahrhundertwende bestanden zwei Ordnungsschemata, deren Regeln unvereinbar schienen und einander widersprachen: das unitarische Prinzip für die Verbindungen der Metalloide, vor allem des Kohlenstoffs, und das dualistische Prinzip für die Chemie der Metalle. Das Kunststück, diese zwei sich scheinbar ausschließenden Schemata zu vereinigen, glückte G.N. LEWIS. Auch diese hervorragende Leistung verdanken wir im wesentlichen der chemischen Systematik. Von der Physik wurde zwar RUTHERFORDS Atommodell übernommen, und bereits hatte MOSELEY gezeigt, wie man die Kernladung ermitteln kann, so daß die Zahl der Elektronen in der Hülle bekannt war. Über das Verhalten dieser Elektronen stellte LEWIS aber Postulate auf, die physikalisch nicht nur unbegründet, sondern gera-

dezu phantastisch waren*. So wird angenommen, daß die Elektronen keineswegs um den Kern laufen, wie es RUTHERFORD und BOHR lehrten, sondern stationär verteilt seien, sowie daß Atome über Elektronenpaare miteinander verknüpft werden können. Zusammen mit dem Postulat, daß bei der Verbindungsbildung die Atome die mystische Tendenz hätten, sich mit soviel Elektronen zu umgeben wie die Edelgasrümpfe, gelingt es bei den leichten Elementen, sowohl die Molekeln der Metalloidchemie abzuleiten (in den Beispielen bedeutet jeder Strich ein Elektronenpaar):

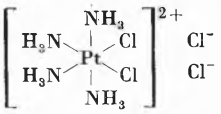


als auch die Atom- und Komplexionen der Salze:



sowie die endlosen Verbände ionischer und kovalenter Kristallverbindungen (z.B. das vorwiegend salzartige Natriumfluorid $NaF_{6/6}$ und das vorwiegend kovalente Berylliumfluorid $BeO_{4/4}$, dem Sphaleritstruktur zukommt).

Die Ionen der Salze treten dabei erstmals als selbständige chemische Spezies in Erscheinung, während sie früher Dissoziationsprodukte von Molekeln waren (ARRHENIUS). Ohne die Unterscheidung ionischer und kovalenter Bindungen hätte LEWIS die Oktettregel nicht entdecken können. Die Anregung dazu waren WERNERS Formeln seiner Metallkomplexe, in denen beide Bindungstypen vorkommen, z. B. ionisch und kovalent gebundenes Chlor in folgendem Platin(IV)-Komplex:



Die WERNERsche Bezeichnung «ionogen» (ionenbildend) wurde zu «ionisch», und die neue Auffassung vom Wesen der Salze als Ionenkonglomerate war auch in Übereinstimmung mit den ersten bekannt werdenden Kristallstrukturen (Tabelle 1).

Die Elektronentheorie von LEWIS leistet als Ordnungsprinzip gleichzeitig etwa dasselbe, was die unitarische und die dualistische Lehre (in Form der Auffassung KOSSELS, s. Tabelle) zusammengenommen fertiggebracht hatten. Dabei erkennt man, daß eine Brücke besteht zwischen den früher getrennten Welten, nämlich ein kontinuierlicher Übergang zwischen der völlig unpolaren kovalenten über die polare kovalente zu der extrem polaren Ionenbindung (als Beispiel diene die zunehmende Polarität der Bindung bei den Fluoriden der Elemente der ersten kleinen Periode: F_2, OF_2, NF_3, CF_4, BF_3, $BeF_{4/4}$, $NaF_{6/6}$).

WERNERS Koordinationslehre wurde erst durch die Elektronentheorie in vollem Umfange verständlich. Wie es KOSSEL 1916 vorgeschlagen hatte (Tabelle), ist es zweckmäßig, bei der Ableitung der Verbindungen der metallischen Elemente vorerst durch Elektronenaustausch Atomionen zu bilden und erst diese zu den Verbänden zusammenzusetzen:

$$\text{Atome} \xrightarrow[\text{Redoxschritt}]{} \text{Atomionen} \xrightarrow[\text{Koordination}]{} \text{Verbände}$$

Die Aufteilung in den Redoxschritt und die Koordination ist aber nur ein Formalismus, der es erlaubt, Stöchiometrie und Struktur mit zwei voneinander unabhängigen Zahlen zu kennzeichnen. Daß das notwendig ist, hatte WERNER gezeigt und ist die wesentliche Aussage seiner Koordinationslehre. Im Gegensatz zu KOSSELS Ansicht, ist die Koordination der Atomionen aber nicht lediglich eine Angelegenheit von Coulomb-Kräften, was die Koordinationsselektivität eindeutig zeigt. Die Atomionen des Schemas sind keine physikalische Realität, sondern eine Abstraktion. Sie tragen eine lediglich formale Ladung, deren Vorzeichen sogar umstritten sein kann, wenn Ligandelement und Metall von etwa derselben Elektronegativität sind. Die Bedeutung als stöchiometrische Wertigkeit verliert diese Ladungszahl

* In dieser Beziehung ist folgender Satz aus der Arbeit «The Atom and the Molecule» (*J. Amer. Chem. Soc. 38* [1916] 762, 773) bemerkenswert: "We must first of all, from a study of chemical phenomena, learn the structure and the arrangement of the atoms, and if we find it necessary to alter the law of force between the charged particles at small distance, even to the extent of changing the signe of that force, it will not be the first time in the history of science that an increase in the range of observational material has required a modification of generalizations based upon a smaller field of observation."

(Oxydationsstufe) aber auch in solchen Fällen keineswegs, was folgende Besipiele illustrieren:

Fe(II) in $Fe(CN)_5NO$, Fe(O) in $Fe(CO)_5$, Fe(−II) in $Fe(CO)_3NO$ und in $Fe(CO)_4^{2-}$

Da man derart die Elemente in ihren Verbindungen mit zwei Zahlen kennzeichnet, kommt man folgerichtig auch zu einer Systematik der chemischen Reaktivität, denn beim Reaktionsgeschehen kann es sich um eine Änderung der Oxydationszahl (Redoxprozesse) oder um eine Änderung der koordinativen Verhältnisse (Säure-Base-Prozesse) handeln. Die beiden Reaktionstypen können natürlich auch miteinader gekoppelt sein. Damit ist man zu den zwei Reaktionsklassen der Phlogistonzeit zurückgekehrt. Es ist bemerkenswert, daß diese Einteilung schon so früh vorgenommen wurde und sogar älter ist als die Atomtheorie. Das läßt vermuten, daß sich die Klassifikation auch erscheinungsmäßig begründen läßt, was in der Tat der Fall ist. Allgemein reagiert ein Oxydationsmittel mit Reduktionsmitteln oder umgekehrt, aber nicht mit Säuren oder Basen. Analogerweise ist eine Säure eine Antibase und eine Base eine Antisäure. Der äußere Aspekt von Vorgängen, bei denen sich die koordinativen Verhältnisse ändern, kann zwar sehr verschiedenartig sein, denn sie umfassen Protonübertragungen, Ligandsubstitution bei Metallkomplexen (z.B. Komplexbildung und Komplexzerfall in Lösung) sowie die Ausfällung von Niederschlägen und deren Auflösung. Man kann aber zeigen, daß bei analogen stöchiometrischen Verhältnissen und genügend negativer freier Enthalpie der Vorgänge auch die Phänomene völlig analog sind, wie man erkennt, wenn etwa die alkalimetrische Titration einer Protonsäure mit der komplexometrischen Titration eines Metallions oder einer argentometrischen Fällungstitration verglichen wird. Einem *p*H-Indikator entspricht ein auf Metallionen ansprechender Indikator und der Katalyse durch Wasserstoffionen diejenige durch metallische elektrophile Zentren.

Der Wille zur Systematik ist zu allen Zeiten die Triebfeder des Fortschrittes in der Chemie gewesen. Immer dann, wenn es jeweils gelang, ein zweckmäßiges neues Ordnungsprinzip zu finden, kam es zu einer raschen Entwicklung (Tabelle). Der von den Phlogistikern vorgenommenen Klassierung der Reaktivität verdanken wir die Entdeckung der ersten, wichtigsten Elemente. Die Systematik der Stöchiometrie führte zur Atomtheorie. Während der Zeit von BERZELIUS hat sich die Zahl der bekannten Elemente wesentlich erhöht und die Zahl der bekannten Metallverbindungen vervielfacht. Besonders beeindruckend war der Einfluß der unitarischen Valenzlehre auf die Entwicklung der organischen Chemie. Es ist behauptet worden, daß sich die organisch-chemische Industrie zuerst in Deutschland und in der Schweiz entwickelte, weil KEKULÉ im deutschen Sprachraum wirkte und publizierte. Die Koordinationslehre hat die Chemie der metallischen Elemente stark gefördert, so daß sich die Zahl bekannter Metallkomplexe innerhalb weniger Jahre vervielfachte. Die elektronische Valenzlehre wirkte sich weniger auf die präparative Chemie aus, offenbar, weil sie ja zunächst eine Neuinterpretation und Zusammenfassung der älteren dualistischen und unitarischen Ansichten war. Die Lehre von LEWIS löste aber eine rege Forschungstätigkeit mit Hilfe kinetischer Methoden aus, da sie Begriffe schuf, die eine Systematik des Reaktionsgeschehens ermöglichten. Die neue Lehre inittierte die Aera der sogenannten «physical organic chemistry». Als Ursachen der Reaktivität erkannte man elektrophile, nukleophile und radikalische atomare Zentren, also sozusagen saure, basische und oxydierende bzw. reduzierende Reaktionsorte.

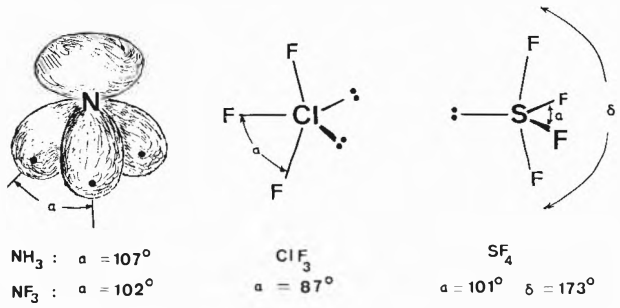
Ohne die Ergebnisse der chemischen Systematik wäre auch die Entwicklung der Atomphysik nicht möglich gewesen. Es waren die Chemiker, welche die Elemente entdeckten und deren atomaren Aufbau postulierten. Postulate einer zweckmäßigen Systematik können aber nicht mehr als Hypothesencharakter haben. Tatsächlich galt die Existenz der Atome noch gegen Ende des letzten Jahrhunderts als umstritten. Erst die Entdeckung der Radioaktivität und das Aufleuchten einzelner atomarer Geschosse auf dem Szintillationsschirm behob die letzten Zweifel an deren Existenz.

Auch die erstaunlich originellen Postulate der autochthon chemischen Systematik von LEWIS, die elektronische Valenzlehre der zwanziger Jahre, nämlich die Behauptung, daß die Elektronen der Atome nicht um den Kern laufen, sondern stationäre Positionen halten, sowie daß eine Atomverknüpfung durch Elektronenpaare bewerkstelligt werde, können natürlich nicht als Vorwegnahme wichtiger Aussagen der Quanten- und Wellenmechanik gelten. Erst die Arbeit von HEITLER und LONDON zeigte, daß die von den Chemikern postulierten Elektronenpaarbindung tatsächlich eine Konsequenz der Quantentheorie ist. Eine grundlegende chemische Erscheinung war damit auf die neue Axiomatik der Physik zurückgeführt. Die Erkenntnis, daß sowohl die Physik als auch die Chemie im Prinzip auf dieselben Grundgesetze zurückgehen, die beiden Wissenschaften also eine Einheit bilden, ist fundamental wichtig.

Das bedeutet nun aber keineswegs, daß jetzt auch die Chemie, so wie es in der Physik üblich ist, die Erscheinungen deduktiv aus dem Grundgesetz – der Schrödinger-Gleichung – herleitbar wären. Ein solches Vorhaben scheitert an mathematischen Schwierigkeiten und der Komplexität der chemischen Erscheinungswelt. Lediglich für ganz einfache Fälle können solche «ab initio»-Rechnungen durchgeführt werden. Aber auch ohne unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten wäre die Schrödinger-Gleichung ungeeignet, die Grundfrage der chemischen Valenzlehre nach den bestandfähigen Atomverbänden zu beantworten. Man hätte die Gleichung ja für alle denkbaren Atomkombinationen zu lösen in allen möglichen geometrischen Abständen – ein nicht zu bewältigendes Vorhaben.

Um die chemische Erscheinungswelt tatsächlich in Griff zu bekommen, sind wir auch weiterhin auf die Herleitung der Ordnungsprinzipien aus der Erfahrung angewiesen. Tatsächlich hat PAULING, dessen Arbeiten in den dreißiger Jahren sehr populär wurden, auf die autochthon-chemische Valenzlehre seines Lehrers LEWIS zurückgegriffen, diesen nun aber einen physikalischen Aspekt gegeben. Die für die unitarische Valenzlehre typischen, vom Atom ausgehenden, gerichteten Valenzen werden zu Atomorbitalen und können dann mit den Orbitalen eines zweiten Atoms kombiniert werden, wenn eine Bindung erzeugt werden soll. Je nachdem es sich um ein elektrophiles, radikalisches oder nukleophiles Atom handelt, sind die Atomorbitale des ersten Reaktanden leer, einfach oder doppelt mit Elektronen besetzt. Der Zahl der experimentell beobachteten Bindungen und der empirisch festgestellten Geometrie der Bindungssphäre kann durch die Wahl eines geeigneten Hybridisierungssatzes Rechnung getragen werden.

Schema 6. Raumbeanspruchung von Atom- und Molekelorbitalen



Der Name «Valence Bond Method» weist deutlich darauf hin, daß auf die chemische Valenzlehre zurückgegriffen worden ist, aber der physikalische Aspekt des Modells verführt offenbar viele dazu, zu vergessen, daß im Grunde genommen die Phänomene keineswegs aus grundlegenden physikalischen Gesetzen hergeleitet werden, sondern einfach empirische chemische Erfahrung wiedergegeben wird. Andererseits bringt die physikalische Interpretation der chemischen Valenzregeln unbedingt Vorteile. Sie macht es verständlich, daß einsame und verbindende Elektronenpaare Raum beanspruchen, so daß man Stereochemisches zum Ausdruck bringen kann, wie es in den dreißiger Jahren schon SIDGWICK zeigte und GILLESPIE-NYHOLM neuerdings weiter ausführten (Schema 6). Es gelingt, die geometrische Gestalt einer Fülle von Molekeln und Molekelionen auf wenige Postulate zurückzuführen, welche die Ausdehnung der Orbitalräume betreffen. So wird postuliert, was auch physikalisch einleuchtend ist, daß einsame Elektronenpaare mehr Raum beanspruchen als bindende und der Raumbedarf der letzteren noch von der Polarität der betreffenden Bindung abhängt. Man beachte, daß diese Postulate keineswegs physikalisch hergeleitet werden; deren Rechtfertigung liegt einzig darin, daß sie sich als nützlich für die Systematik erweisen. Bei den Metallkomplexen kann man mit der VB-Methode nicht nur die Koordinationsgeometrie wiedergeben, sondern auch das magnetische Verhalten, indem man die äußeren Elektronen des metallischen Zentralatoms in den nicht für die Bindungen beanspruchten *d*-Orbitalen unterbringt. Auch hier handelt es sich einfach um Wiedergabe empirischer chemischer Erfahrung.

Die VB-Methode verzichtet bewußt auf energetische Aussagen. Angeregte Zustände der Molekeln haben keinen Platz in diesem Schema. Durch eine Erweiterung zum Molekel-Orbital-Schema kann man diesen Mangel beheben. Atom- und Molelorbitale erscheinen nun auf einer Energieachse, so daß man elektronische Anregung darstellen kann. Ein solches MO-Schema eignet sich deshalb für eine Systematik und zum Faktorisieren von Spektraldaten, z. B. der Metallkomplexe in der Ligandfeldtheorie. Im Prinzip sollten sich MO-Schemata auch zum Systematisieren von thermodynamischen und kinetischen Daten eignen, d. h. zur Wiedergabe von Bindungsenergien und Aktivierungsenergien. Ganz allgemein zeigt sich aber, daß eine Systematik physikalischer Daten wesentlich leichter gelingt als diejenige chemischer Erfahrung.

Ich habe Sie im Eiltempo durch die Geschichte der Chemie geführt, um zu zeigen, wie vielfach und wichtig die Erkenntnisse sind, die einfach dadurch gewonnen wurden, daß man nach den besten Ordnungsprinzipien für das Tatsachenmaterial suchte. Weiter wollte ich klarmachen, daß auch die modernen Ansichten unentbehrliche Elemente aus der autochthon-chemischen Systematik enthalten. Schließlich möchte ich behaupten, daß Systematik immer noch von erstklassiger Wichtigkeit ist, und ein enger Kontakt mit der experimentellen Phänomenwelt nicht ersetzt werden kann durch eine mehr theoretische Ausbildung. Das gilt insbesondere für die Chemie der schweren Elemente, also die Metalle, denn die Schwierigkeiten einer theoretischen Behandlung steigen natürlich mit wachsender Elektronenzahl des Atoms gewaltig an.

Der Systematiker ist ein Pragmatiker, dem die Tatsachen wichtiger sind als theoretische Vorstellungen. Zwar kann er nicht auskommen ohne die letzteren, denn erst die Theorie erlaubt es ihm, die Tatsachen zu ordnen und zu überblicken. Gleichzeitig steht er aber den noch nicht verifizierten Aussagen der Theorie kritisch gegenüber. Chemische Theorien haben nicht denselben Charakter wie physikalische, weil ihre Aussagen viel weniger sicher sind und ihr Gültigkeitsbereich viel beschränkter. Das gilt auch heute, trotz des physikalischen Aspektes moderner Modelle. Diese Situation gründet natürlich in der Komplexität des chemischen Geschehens, die es verunmöglicht, ausgehend von einem sicheren Grundgesetz durch Deduktion die Phänomene zu erfassen. Man muß sich mit Deduktionen unter großzügiger Vereinfachung zufrieden geben. So unterschlägt die elektrostatische

Valenzlehre – die auf KOSSEL zurückgeht (Tabelle) – die Kovalenz und betrachtet lediglich die Auswirkung von Coulomb-Kräften zwischen vorgebildeten Ionenkugeln. Für Verbindungen ausgesprochener Metalle mit stark polaren Bindungen ist diese elektrostatische Betrachtungsweise erstaunlich erfolgreich, aber es wäre unklug, deren Resultate als Ersatz für die chemische Wirklichkeit zu nehmen. Das andere Extrem sind Theorien, die lediglich die Kräfte berücksichtigen, die zur Kovalenz führen, wie z. B. der Hückel-MO-Formalismus. Hier wird zur Vereinfachung ein Einelektronenschema behandelt und die interelektronische Wechselwirkung vernachlässigt. Die Rechtfertigung solcher Theorien sollte man stets daran ermessen, inwiefern sie sich zur Ordnung chemischer Tatsachen als nützlich erweisen. Es handelt sich nicht um Theorien im physikalischen Sinne des Wortes, was vielleicht durch eine andere Bezeichnung zum Ausdruck gebracht werden könnte, wie etwa Ideologie. Man geht ja von der Idee aus, diese oder jene Vereinfachung treffen zu können, und man hat dann anhand des Tatsachenmaterials zu prüfen, ob die Vereinfachung gerechtfertigt gewesen ist. Die Nützlichkeit solcher Ableitungen soll nicht bestritten werden, aber man muß auch vor deren Überbewertung warnen. Ideologien darf man nicht verfallen!

Die enge Tuchfühlung mit der Phänomenwelt stempelt den Systematiker zu einem guten Beobachter. Neue Entdeckungen gehen auch heute fast immer auf zufällige Beobachtungen zurück. Um das Neue aber als neu zu erkennen, muß eine gute Stoffkenntnis vorhanden sein, und diese kann nicht durch eine Ideologie ersetzt werden. Aber erst das Theoretisieren erlaubt es, die Tatsachen im Zusammenhang zu sehen und zu überblicken. Erst dadurch wird das Tatsachenmaterial interessant, und Interesse ist der Motor jeder Forschung.

Noch immer gibt es riesige Wissenslücken. Im Vergleich zu der Chemie des Kohlenstoffs gleicht diejenige gewisser schwerer Elemente noch immer kaum erforschten Kontinenten. Ohne Zweifel liegen hier noch fette Hasen im Pfeffer, wie etwa spezifische Katalysatoren für organische Prozesse. Um diese aufzuspüren, sollten die noch unbekannten Welten systematisch erforscht werden, wobei uns heute ein großartiges Instrumentarium wichtige Hilfe leisten kann. Mich beschäftigt es aber seit langem, daß unsere heutige, so ausgeklügelte Theorie für eine derartige stoffliche Forschungstätigkeit insofern versagt, als sie keine Leitmotive liefert. Nachdem eine Verbindung einmal bekanntgeworden ist, kann die Quantenchemie mit Hilfe der modernen Instrumente erstaunlich detaillierte Angaben über die Bindungsverhältnisse machen. Aber wie findet man neue Stoffe? Zwar kann die Quantenchemie eine Fülle von möglichen Bindungstypen vorschlagen, die lediglich eingeschränkt wird durch die Symmetrieerfordernisse der Atomorbitale, welche für die Verbindungsbildung herangezogen werden dürfen. Aber das ergibt offenbar kaum befriedigende Leitmotive. Es ist höchst aufschlußreich, daß alle neuen Verbindungsklassen, die man in den letzten Jahrzehnten entdeckt hat, ganz zufällig aufgefunden wurden, wie z. B. die Sandwich-Komplexe, die durch den Nobel-Preis 1973 ins Rampenlicht rückten. Niemand hatte einen solchen Verbindungstyp vorausgesehen oder auch nur für möglich gehalten. Es scheint mir, daß heute kein fruchtbares Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment besteht, analog demjenigen, welches nach 1860 die organische Chemie so rasch anwachsen ließ und um die Jahrhundertwende die Chemie der Metallkomplexe befruchtet hat. Vielleicht müssen wir trotz Quantenchemie auf einen neuen August Kekulé oder Alfred Werner warten, der eine neue Ordnung schaffen und neue Ausblicke eröffnen müßte. Daß so wichtige chemische Ordnungsbegriffe wie Oxydationszahl und Elektronegativität nicht befriedigend physikalisch definiert werden können, läßt vermuten, daß eine neue Ordnung eher aus der Systematik als aus der Quantenchemie kommen wird. Versuche zu einer solchen sind z. B. die Bemühungen, Ordnung zu bringen in das während der letzten drei Jahrzehnte zusammengetragene große Erfahrungsmaterial über die Komplexstabilität in Lösung (Koordinationsselektivität, elektrophile Zentren von A- und B-Charakter oder harte und weiche Säuren und Basen).

Zum Schluß möchte ich bemerken, daß Systematik keineswegs ein minderwertiges Denken ist und daß im Unterricht vermehrt gezeigt werden sollte, wie die Suche und das Auffinden der wichtigsten Ordnungsprinzipien vor sich gegangen ist. Jede Wissenschaft beginnt mit Systematik. Auch die klassische Mechanik ist nicht vom Himmel gefallen, sondern man hat sie vom Himmel heruntergeholt mit Systematik: TYCHO BRAHE, KEPLER, GALILEI, NEWTON. Für die Quanten- und Wellenmechanik kam die Periode des systematischen Suchens nach den neuen Gesetzen vor einem halben Jahrhundert eben zum Abschluß, nachdem BALMER, RYDBERG, PLANCK und SOMMERFELD die Grundlagen geschaffen hatten für HEISENBERG und SCHRÖDINGER. Ist es da so verwunderlich, daß man in der Chemie, welche gegenüber der Physik eine Wissenschaft höherer Komplexität ist, auch heute immer wieder um zweckmäßige Ordnungsprinzipien ringen muß, insbesondere da, wo wirklich Neuland betreten wird? Die Entwicklung der Atomphysik hat die Chemie zwar stark bereichert, aber sie hat an dieser Situation nicht eben viel geändert.