

Alfred Werner: ein Wegbereiter der modernen anorganischen Chemie

Helmut Werner*

Chemiegeschichte · Chiralität · Koordinationschemie ·
Werner, Alfred

In memoriam Franz Hein

„Alfred Werner, dessen 100. Geburtstag wir in diesem Jahr begehen, war ein Stern einzigartiger Größenordnung am geistigen Horizont Europas. Aus einfachen Verhältnissen stammend hat dieser Geistesheros in der Lebensspanne eines halben Jahrhunderts eine Leuchtkraft entfaltet, die in die fernsten Jahrhunderte hineinwirken wird. Alfred Werner ist als Leibwesen von uns gegangen, seine Ideen aber auszuschöpfen wird die Aufgabe von Jahrhunderten sein.“

Dieses Zitat aus dem Jahr 1966 stammt nicht aus der Feder eines Werner-Schülers oder eines später wirkenden Koordinationschemikers, sondern von Leopold Horner, einem bedeutenden Vertreter der organischen Chemie, der in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts richtungsweisende Arbeiten zur Stereochemie von Verbindungen der Elemente der 15. Gruppe des Periodensystems, vor allem Phosphor und Arsen, publiziert hat.^[1] Der Respekt, der in diesen Worten klingt und den auch zahlreiche andere bekannte Organiker zum Ausdruck brachten, spiegelt nicht nur die Tatsache wider, dass Werner zu Beginn seiner Karriere durchaus schwankte, ob er sich mehr der anorganischen oder mehr der organischen Chemie zuwenden sollte,^[2] sondern er macht auch deutlich, dass Werners Arbeiten weit über ein einzelnes Teilgebiet der Chemie ausstrahlten und dies auch heute noch tun.^[3,4]

Alfred Werner (Abbildung 1) wurde am 12. Dezember 1866 in Mulhouse im Elsass geboren, einer Stadt, die nach dem deutsch-französischen Krieg 1870/71 unter dem Namen Mülhausen bis 1918 zum Deutschen Reich gehörte.^[5] Er entdeckte bereits in der Schule seine Vorliebe für die Chemie und richtete sich in der Scheune des väterlichen Bauerngutes notdürftig ein kleines Laboratorium ein. Von 1878 bis 1885 besuchte er die Höhere Gewerbeschule (École Professionnelle) seiner Heimatstadt, wo sich sein Interesse für die Chemie weiter vertiefte. Nach Aufbesserung seines Taschengeldes durch kleine Dienste für Bekannte kaufte er sich einige Chemiebücher und ging als 18-Jähriger mit einem ersten Manuskript zu Professor Emilio Noëlting, dem Direktor der Chemieschule in Mulhouse. Wie Paul Karrer, sein späterer Schüler, schreibt,^[6] richtete er an Noëlting die Frage „wie



Abbildung 1. Alfred Werner (1866–1919), einer der Wegbereiter der modernen anorganischen Chemie [Foto und Text aus *Angew. Chem.* 1966, 78, 1069].

lange es ungefähr gehe, bis man Professor werde“. Die ausweichende Antwort des Gefragten dämpfte seine Begeisterung offenbar nicht, denn als er am 1. Oktober 1885 als „Einjährig-Freiwilliger“^[6] zum Militärdienst nach Karlsruhe eingezogen wurde, nutzte er seine Freizeit, um einige Vorflesungen über Chemie an der Großherzoglichen Technischen Hochschule (heute KIT) bei Carl Engler zu hören.

Von Karlsruhe zog er ein Jahr später nach Zürich, wo er im Wintersemester 1886/87 am Eidgenössischen Polytechnikum (heute ETH) sein Chemiestudium begann. Seine Entscheidung, sich am „Poly“ und nicht an der zu dieser Zeit viel renommierteren Universität in Zürich einzuschreiben, lag darin begründet, dass das Polytechnikum damals als einzige Institution in Europa mit Universitätsstandard auch Studenten ohne Abitur akzeptierte, vorausgesetzt man bestand die notwendige Aufnahmeprüfung.^[7] Werner bestand diese Prüfung mit großem Erfolg und hatte lediglich in Mathematik einige Schwierigkeiten.^[6,8] Bereits 1889 diplomierte er bei Georg Lunge in technischer Chemie. Er blieb bei Lunge als Hofsassistent, arbeitete jedoch gleichzeitig bei Arthur Hantzsch (Abbildung 2) für seine Dissertation.^[9,10] Er reichte diese an der Universität Zürich ein, da das Polytechnikum erst 1909 das „Ius promovandi“ erhielt.^[11] Die Schrift mit dem Titel „Über die räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Verbindungen“ wurde von den Universitätsprofessoren Viktor Merz und Haruthiun Abeljanz als „sehr günstig“ beurteilt, und auch die Klausurarbeit „Über die Theorie der aromatischen Verbindungen“ bekam die Note

[*] Prof. em. Dr. H. Werner
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)



Abbildung 2. Alfred Werner (links) und Arthur Hantzsch im Jahre 1910 (Foto aus Lit. [12]).^[13]

„ganz ausgezeichnet“.^[11] Am 13. Oktober 1890 wurde Werner daraufhin der Dr. phil. „unter besonderer Anerkennung vorzüglicher Leistung“ zuerkannt.

Nach dem Doktorexamen ging Werner, dem Rat von Hantzsch folgend, für einige Monate zu Marcellin Berthelot ans Collège de France nach Paris, wobei dieser Aufenthalt vom Betreuer seiner Diplomarbeit, Georg Lunge, weitgehend finanziert wurde.^[14] Zurück in Zürich begann er die Arbeit für seine Habilitationsschrift, die er am 16. Oktober 1891 beim Hohen Schweizerischen Schulrat einreichte, den er zugleich bat, ihm die „*Venia Docendi*“ für das Polytechnikum zu erteilen.^[15] Der erste und umfangreichste Teil der Arbeit mit der Überschrift „Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz“ war nicht weniger als der Umsturz des von August Kekulé, dem „Patriarchen der organischen Strukturchemie“,^[16] aufgestellten Konzepts der starren gerichteten Valenzen eines Atoms. Werner widerspricht diesem primär für Kohlenstoffverbindungen entwickelten Konzept sehr klar und plädiert für eine flexiblere Vorstellung, die er auf Seite 9 seiner Habilitationsschrift wie folgt formuliert: „Die Affinität ist eine, vom Centrum des Atoms gleichmässig nach allen Teilen seiner Kugeloberfläche wirkende anziehende Kraft. Aus dieser Auffassung der Affinität folgt nothwendig, dass gesonderte Valenzeinheiten nicht bestehen. Die Valenz be-

deutet eine von Valenzeinheiten unabhängiges, empirisch gefundenes Zahlenverhältniss, in welchem die Atome sich miteinander verbinden“. Und als Fußnote schreibt er: „Dem Einwurf, dass durch die Annahme von Valenzeinheiten die Zahlenverhältnisse, in welchem die Atome sich miteinander verbinden, erklärt werden, muss entgegengehalten werden, dass eine derartige Vorstellung keine Erklärung sondern nur eine Umschreibung dieser Erscheinung bedeutet.“^[17] Der zweite, kleinere Teil der Habilitationsschrift sowie der abschließende Experimentalteil geben Werners Untersuchungen „Über die Stereochemie des Stickstoffs in der Benzhydroxamsäurereihe“ wieder und wurden von ihm 1892 und 1893 publiziert.^[18]

Hantzsch äußerte sich in seinem Gutachten sehr lobend über den Inhalt der Habilitationsschrift und kritisierte lediglich einige Schreib- und Grammatikfehler, die er Werners Herkunft aus dem Elsass zugutehielt. Er stellte dem die „außerordentliche Originalität“ und die „klare und umfassende Formulierung“ von Werners Ideen gegenüber. Abschließend betonte er, dass „die Habilitationsschrift von Herrn Dr. Werner nicht nur als 'gut' sondern als 'eine exzellente wissenschaftliche Leistung' zu bewerten sei“ und in „weiten chemischen Kreisen“ Beifall finden werde.^[19] Werner hat den theoretischen Teil der Habilitationsschrift in der *Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich* veröffentlicht, die jedoch eine geringe Verbreitung hatte, sodass die Arbeit nur von wenigen gelesen wurde.^[19]

Aufgrund von Hantzschs Gutachten akzeptierte der Hohe Schweizerische Schulrat die Habilitationsschrift und ernannte Alfred Werner am 4. Januar 1892 zum „Privat-Dozenten in der Freifächerabtheilung des Polytechnikums“.^[20] Werner hielt dann während drei Semestern (Sommer 1892 bis Sommer 1893) Vorlesungen am Polytechnikum über „Atomtheorie“, „Ausgewählte Kapitel der anorganischen Chemie“, „Vergleichende organische Chemie“ und „Stereochemie“, und kündigte an, im Wintersemester 1893/94 sowohl über „Ausgewählte Kapitel der anorganischen Chemie“ als auch über „Die Chemie des Naphthalins, Anthracens und höherer Ringverbindungen“ zu lesen.^[11] Dazu kam es jedoch nicht, da Werner im August 1893 einen Ruf an die Universität Zürich erhielt und diesen bald darauf auch annahm.

Die Berufungskommission hatte zunächst drei Kandidaten in die engere Wahl gezogen, und zwar ao. Prof. Hans von Pechmann (München), ao. Prof. F. K. J. Thiele (München) und Privat-Dozent Alfred Werner. Die Gutachter Adolf von Bayer, Emil Fischer und Arthur Hantzsch stellten von Pechmann und Werner auf die gleiche Stufe, jedoch über Thiele, was für einige Aufregung sorgte.^[11] Die Berufungskommission entschied sich nach dem Besuch von Werners Vorlesung und seinem Vortrag vor der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich dann für ihn und nicht für von Pechmann, sodass der Regierungsrat des Kantons Zürich Alfred Werner am 29. September 1893 für sechs Jahre zum Extraordinarius ernannte. Als Nachfolger von Viktor Merz wurde ihm im chemischen Institut der Universität die Leitung des Laboratoriums A (zuständig für Studenten der Chemie) übertragen. Die Leitung des Laboratoriums B (zuständig für Studenten der Medizin und Lebensmittelchemie sowie der Lehramtskandidaten) oblag Prof. Haruthiu Abeljanz, der



Helmut Werner studierte Chemie in Jena und München und promovierte 1961 bei E. O. Fischer. Nach einem Postdoktorat bei J. H. Richards am Caltech wurde er Professor für Anorganische Chemie an der Universität Zürich. 1975 wechselte er an die Universität Würzburg, an der er bis zu seiner Emeritierung 2002 blieb. Neben zahlreichen internationalen Auszeichnungen erhielt er 1988 den Alfred-Stock-Preis der Gesellschaft Deutscher Chemiker und wurde in die Akademie Leopoldina (jetzt: Deutsche Akademie der Wissenschaften) gewählt. Ehrendoktorate wurden ihm von der Universität Zaragoza (2001) und der Universität Jena (2006) verliehen.

schon länger an der Universität tätig und 17 Jahre älter als Werner war. Zwischen beiden entwickelte sich bald eine unerfreuliche Kontroverse, die sich unter anderem daran entzündete, dass Werner vorerst nur die organische, nicht jedoch die anorganische Grundvorlesung halten durfte.^[21] Die anhaltende Kontroverse hat George B. Kauffman in seiner umfassenden Monographie detailliert beschrieben, und er hat auch darauf hingewiesen, dass diese Werner international mehr geschadet hat, als ihm eigene Schuld zukam.^[22]

Es lohnt sich, die oben erwähnte Aufregung^[11] über die Entscheidung für Werner etwas näher zu beleuchten. Der Berufungskommission war zweifellos bewusst, dass von den drei in die engere Wahl gezogenen Kandidaten vor allem Hans von Pechmann (1850–1902) nicht nur älter und erfahrener, sondern zudem im Gegensatz zu Werner im Kreis der Chemiker bereits sehr gut bekannt war. Einige Mitglieder der Kommission befürchteten jedoch, dass angesichts der vorgesehenen nicht gerade großzügigen Besoldung Hans von Pechmann es vorziehen würde, in München zu bleiben und die Berufung an eine deutsche Universität abzuwarten.^[23] Hinzu kam noch ein Zweites: Der Zustand der Räume, die zum Laboratorium A des chemischen Instituts der Universität gehörten, waren „äusserst primitiv und unzugänglich, ... die Doktoranden waren auf roh ausgebauten ehemalige Keller und Holzbehälter verwiesen, in denen auch um die Mittagsstunde künstliche Beleuchtung notwendig war. ... Der kalte, zementierte Kellerboden, die schlechte Heizung und die Unmöglichkeit einer richtigen Ventilation machten diese Räume in hohem Grade ungesund. Sie verdienten den Namen Katakomben, den die Studierenden ihnen beigelegt hatten, mit vollem Recht“.^[24]

Ob die Mitglieder der Berufungskommission, mit Ausnahme von Abeljanz, diese Situation genau kannten, ist unklar. Sollten sie jedoch noch Zweifel an der Qualität von Werner gehegt haben, so wurden diese endgültig zur Seite geschoben, als sie seinen Vortrag gehört hatten und schon kurz nach der Veröffentlichung von Werners 64 Seiten umfassender Arbeit „Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen“ (Abbildung 3) im ersten Heft des Jahrgangs 1893 der *Zeitschrift für Anorganische Chemie*^[25] sehr lobende Kommentare dazu von Fachkollegen vernahmen. Werner wusste wahrscheinlich um den Zustand der Laborräume, hoffte aber darauf, dass nach der Annahme der Berufung die Kantonsregierung für eine Verbesserung der Situation sorgen würde. Diese Hoffnung wurde allerdings zunächst enttäuscht, denn selbst nach der Ernennung zum Ordinarius 1895 und der Ablehnung ehrenvoller Berufungen auf die Lehrstühle in Bern (1897), Wien (1900) und Basel (1902) dauerte es noch weitere zwei Jahre, bis der Kantonsrat (d.h. das Parlament des Kantons Zürich) das Geld für ein neues Gebäude des Chemischen Instituts beantragte und das Zürcher Volk in einer Abstimmung 1905 den Kredit „mit einem sehr guten Resultat“ bewilligte.^[11] Die Laboratorien des neuen, im Jugendstil gestalteten Gebäudes (Abbildung 4), das schräg gegenüber dem Hauptgebäude der Universität liegt, wurden 1909 eröffnet und gehörten damals zu den am besten ausgestatteten in der ganzen Welt.

Um eine so spektakuläre Arbeit wie Lit.^[25], deren Titel zwar wenig aufregend war und die – wie Gerold Schwarzen-

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

Mit 17 Figuren im Text.

Unter Metallammoniaksalzen versteht man Verbindungen, welche aus Metallsalzen dadurch entstehen, dass sich in ihr Molekül Ammoniakmoleküle einschieben, oder besser: Metallammoniaksalze sind Verbindungen, welche nach derselben Reaktion aus Ammoniak und Metallsalzen entstehen, nach der sich Chlorammonium aus Salzsäure (welche letztere ja das Haloidsalz des Wasserstoffes ist) und Ammoniak bildet.

Die Metallammoniaksalze nach ihrer Beständigkeit in verschiedene Verbindungsklassen einteilen zu wollen, von denen die beständigen atomistische Konstitutionsformeln, die unbeständigen sogenannte Molekülfomeln erhalten würden, erscheint beim heutigen Stande der Wissenschaft als unzulässig; wir müssen nach einem anderen Einteilungsprinzip suchen. Ein solches ergiebt sich denn auch mit Leichtigkeit, wenn wir die empirische Zusammensetzung der Verbindungen und gewisse Eigenschaften der zu betrachtenden Körper als leitende Momente der Einteilung benutzen.

Als erste Klasse erhalten wir dann Verbindungen, welche auf ein Metallatom sechs Ammoniakmoleküle¹ enthalten oder sich von diesen ammoniakreichsten nach bestimmten, später zu besprechenden Regeln ableiten lassen.

Die zweite Klasse wird gebildet durch Verbindungen, welche auf ein Metallatom vier Ammoniakmoleküle enthalten, und solchen, die sich auch wieder von diesen Körpern in bestimmter Weise ableiten lassen.

¹ Verbindungen, welche mehr als sechs Moleküle Ammoniak auf ein Metallatom enthalten, sind bis jetzt nur in äußerst wenigen Fällen nachgewiesen, und bedürfen die betreffenden Körper noch näherer Untersuchung.

Abbildung 3. Titelseite der Publikation in der *Zeitschrift für anorganische Chemie*.^[25]



Abbildung 4. Das chemische Institut der Universität Zürich an der Rämistrasse 74–76, das bis zum Umzug auf den jetzigen Campus Irchel der Chemie diente (Foto aus Lit. [29]).

bach vermutete – „only a very few people“ verstanden,^[26] die jedoch einen „Paradigmenwechsel“^[27] einleitete, ranken sich oft dramatische Berichte, und so ist es auch hier. Paul Pfeiffer, der einer der engsten Vertrauten von Werner war und mit ihm

oft über die räumliche Struktur der Amminmetallkomplexe diskutierte,^[28] berichtete, dass Werner ihm erzählt habe, es hätte ihn die entscheidende Idee eines Nachts wie „ein Blitz“ getroffen und er hätte sofort nach dem Aufstehen in einem Zug die wesentlichen Aspekte der Publikation niedergeschrieben.^[29] Der Schwung der Formulierungen lässt diese Geschichte durchaus glaubhaft erscheinen, und wir sollten sie so auch stehen lassen.

Dieser „Blitzschlag“ war in der Tat nicht nur der Beginn einer einzigartigen wissenschaftlichen Karriere, sondern er entfachte auch ein Feuer weit über die Schweizer Grenzen hinaus. Innerhalb weniger Jahre fanden trotz der unwürdigen Zustände in den Räumen des Laboratoriums A Studenten und Doktoranden aus allen Teilen Europas, bald auch aus den USA und Japan, den Weg nach Zürich (Abbildung 5). Paul



Abbildung 5. Alfred Werner mit Mitarbeitern 1911. Ganz links steht Paul Karrer, der 1919 Werners Nachfolger als Direktor des chemischen Instituts der Universität Zürich und Nobelpreisträger für Chemie 1937. Ganz rechts ist Dr. Chana Weizmann zu sehen, eine Schwester von Chaim Weizmann, dem späteren israelischen Staatspräsidenten (Foto aus Lit. [6b]).

Karrer, der 1911 bei Werner mit der Arbeit „Über Valenzisomerie beim Kobalt“ promovierte, erinnerte sich: „Der Hörsaal [des chemischen Instituts], für ca. 130 Mann berechnet, musste schliesslich fast das Doppelte aufnehmen“.^[6] Bis zu seinem durch seine Erkrankung erzwungenen Rücktritt sind unter Werners Leitung 230 Dissertationen entstanden, wobei von den Doktoranden 46 (davon 1 Frau) aus der Schweiz und 179 (darunter 21 Frauen) aus dem Ausland stammten. Von den restlichen 5 ist die Nationalität nicht bekannt.^[30] So kann man nur Conrad Hans Eugster, von 1963 bis 1988 Professor für organische Chemie an der Universität Zürich, zustimmen, wenn er sagt, dass das Aufblühen der Chemie an der Universität zu Beginn des 20. Jahrhunderts wahrlich „dem Genius von Werner zu verdanken“ ist.^[11]

Die Anerkennung, die Werner auch bei seinen zahlreichen Vorträgen im Ausland fand und die schließlich in der Entscheidung des Nobelkomitees gipfelte, ihm den Nobelpreis für Chemie des Jahres 1913 zu verleihen, sollte allerdings nicht darüber hinwegtäuschen, dass in den ersten zwanzig Jahren von Werners wissenschaftlichem Wirken seine Vorstellungen über die Stereochemie von Molekülverbindungen nicht von allen Fachkollegen geteilt wurden und teilweise auch heftige Kritik hervorriefen. Vor allem die Gilde der Koordinationschemiker war auf den Bruch mit der Tradition nicht vorbereitet. Als härtester Kontrahent von

Werner erwies sich von Beginn an Sophus Mads Jørgensen, von 1871 bis 1908 Professor der Chemie an der Polytekniske Laereanstalt und der Universitet København. Dieser hatte sein Lebenswerk der Chemie der anorganischen Komplexsalze, vor allem der Amminkomplexe von Cobalt, Chrom, Rhodium und Platin, gewidmet, von denen er zahlreiche erstmals hergestellt hatte.^[31] Jørgensens Vorschläge zur Struktur der von ihm näher untersuchten Komplexe basierten auf einem Konzept, das der Schwede Christian W. Blomstrand in seinem viel beachteten Buch *Die Chemie der Jetzzeit* entwickelt hatte und das seit ca. 1870 unter dem Begriff „Kettentheorie“ von den Koordinationschemikern allgemein akzeptiert wurde. Blomstrands Theorie lehnte sich an die Valenzieltheorie Kekulés an, nach der die Valenzen der Atome möglichst kleine Zahlen aufweisen sollten. In den Ammoniakaten, z.B. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, und den Hydraten, z.B. $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sollten danach die NH_3 - und H_2O -Gruppen ähnlich miteinander verkettet sein wie die CH_2 -Einheiten in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Da Kekulé außerdem postuliert hatte, dass in den Diazoverbindungen die beiden Molekühlhälfte durch eine direkte Stickstoff-Stickstoff-Bindung verknüpft seien, nahm Blomstrand an, dass in den oligomeren NH_3 -Ketten der Amminkomplexe analoge N-N-Bindungen vorlagen.

Ungeachtet der sich daraus ergebenden Fünfbindigkeit des Stickstoffs war Jørgensen von der Richtigkeit dieser Annahme überzeugt und setzte alles daran, Blomstrands Theorie zu bestätigen. Da bekannt war, dass im Hexamminkomplex $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ alle drei, im Pentaamminkomplex $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ zwei und im Tetraamminkomplex $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ nur eines der Chloratome durch Silbersalze gefällt werden kann, folgerte er, dass diese Chloratome nur schwach an die NH_3 -Moleküle gebunden und damit leicht zu verdrängen seien (Abbildung 6). Im Gegensatz dazu hielt er die Metall-

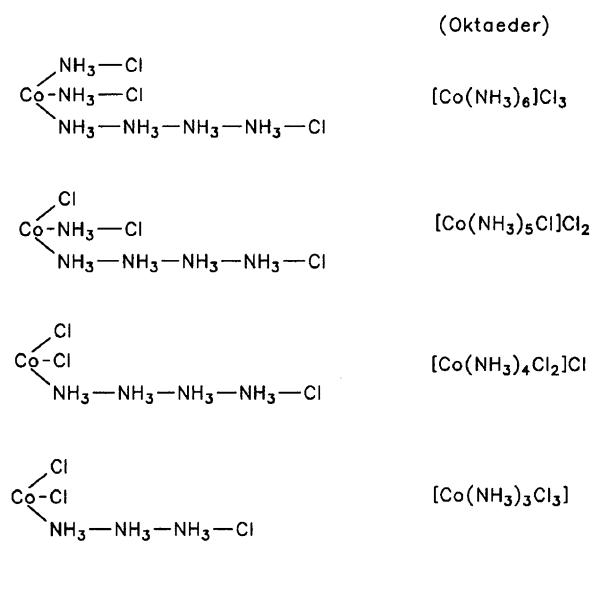


Abbildung 6. Vergleich der Konstitutionsformeln, die Jørgensen und später Werner für die von Jørgensen untersuchten Amminkobalt(III)-Komplexe vorschlugen (aus Lit. [27]).

Chlor-Bindungen für inert, was die fehlende Spaltbarkeit durch Silbersalze erklärt hätte. Dieser Vorschlag versagte allerdings für den Trisamminkomplex $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, was jedoch Jørgensen zunächst nicht störte. In seiner ersten kritischen, sehr umfangreichen Erwiderung auf die Publikation von Werner^[25] schrieb er, dass „eine Kritik des WERNERSchen Systems ganz außerhalb dem Zwecke dieser Arbeit sei“ und er nur nachweisen wolle, dass „alle diejenigen Einwände gegen die von mir vertretene Theorie der Metallammoniakverbindungen, welche selbst ein so gewandter Theoretiker wie WERNER hervorzubringen wußte, nicht zutreffend sind.“^[32] Von neuem hätte es sich gezeigt, „daß geistreiche Spekulationen nicht genügen, eine Theorie der Metallammoniaksalze a priori zu konstruieren. Erst 'dem unerbittlichen Versuche' wird es allmählich gelingen, über die verwickelten Verhältnisse dieser ausgedehnten Gruppe von Verbindungen Klarheit zu verbreiten.“^[32]

Jørgensen hatte mit dem Hinweis auf die „unerbittlichen Versuche“ eine vermeintliche, auch von manchen Anhängern der neuen Koordinationstheorie als solche betrachtete Schwachstelle von Werners Arbeit getroffen, denn dieser konnte im Gegensatz zu Jørgensen seine Ideen über den Aufbau der Ammin- und Aqua-Komplexe auf keine eigenen experimentellen Versuche stützen. Seine von ihm intuitiv formulierten Vorstellungen hat einer seiner Kollegen daher nicht ganz zu Unrecht als eine „geniale Frechheit“ bezeichnet.^[33] Werner ging in Einklang mit den meisten seiner Zeitgenossen davon aus, dass man die chemischen Verbindungen zweckmäßig in Verbindungen erster Ordnung und Verbindungen höherer Ordnung, die sogenannten Molekülverbindungen, einteilen sollte. Im Unterschied zu den Verbindungen erster Ordnung (zu denen z.B. die Halogenide, Oxide, Sulfide, Nitride und Hydride zählten) waren laut Werner die Molekülverbindungen (zu denen die Ammoniakate und Hydrate gehörten) „während der grossen Entwicklungsepoke der organischen Chemie, in welcher die Strukturlehre ausgebaut wurde, zu Stiefkindern geworden“.^[34]

Werners Grundannahme war, dass die Zentralatome in den Verbindungen erster Ordnung bindungsmäßig nicht gesättigt sind, d.h. noch freie „Affinitätsbeträge“ aufweisen und noch andere Moleküle addieren können. Die hierbei tätigen Kräfte nennt er „Nebervalenzkräfte“, die ebenso wie die „Hauptvalenzkräfte“ der Verbindungen erster Ordnung von Atom zu Atom wirken. So wie jedes Element eine maximale „Hauptvalenzzahl“ (Oxidationszahl) hat, so kommt ihm auch eine maximale „Nebervalenzzahl“ zu, die von Element zu Element verschiedene Werte annehmen kann. Für die Nebervalenzzahl schuf er den Begriff der „Koordinationszahl“, der zu einer der Säulen seiner Theorie wurde.

Die zweite, noch wichtigere Säule ist seine Vorstellung über den räumlichen Aufbau, d.h. die Stereochemie der im Blickpunkt stehenden Molekülverbindungen.^[34] Da alle der damals bekannten und von Jørgensen vorrangig untersuchten Ammin-Cobalt(III)- und Ammin-Chrom(III)-Komplexe die Koordinationszahl 6 hatten, sah Werner für diese als nahe liegendstes Ligandenpolyeder um das zentrale Metallatom das Oktaeder an. Mit dieser Annahme konnte er die bei den sechsfach koordinierten Komplexen beobachteten Isomeriefälle gut erklären. Seine Überlegungen zur Struktur der

Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}$ sind auf S. 298 seiner monumentalen Arbeit wiedergegeben (Abbildung 7).^[25] Werner weist außerdem hier darauf hin, dass zwar nicht von den Amminkomplexen

Denken wir uns das Metallatom als Zentrum des ganzen Systems, so können wir sechs mit demselben verbundene Moleküle am einfachsten in die Ecken eines Oktaeders verlegen.

Es fragt sich aber, zu welchen Folgerungen diese Annahme führt, und ob diese Folgerungen in den Thatsachen eine Stütze finden.

Denken wir uns zunächst ein Moleköl ($\text{M}(\text{NH}_3)_6$) also in fünf Ecken des Oktaeders Ammoniakmoleküle, im sechsten einen Säurerest.

Substituieren wir in demselben ein zweites Ammoniakmoleköl durch einen Säurerest, so können wir dies auf zwei verschiedene Arten thun.

Entweder können wir das zum Säureradikal axial gelegene Ammoniakmoleköl substituieren, oder wir können eines der vier mit ihm an gleichen Kanten des Oktaeders befindlichen Ammoniakmoleküle substituieren, wie folgende Figuren zeigen werden.

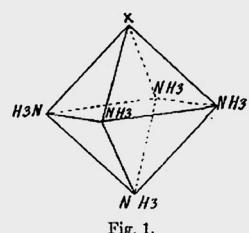


Fig. 1.

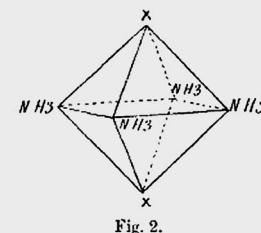


Fig. 2.

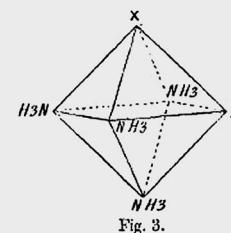


Fig. 3.

Wir müssen also zu zwei isomeren Molekölkomplexen ($\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2\text{X}'$) gelangen.

Der Molekölkomplex ($\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2\text{X}'$) findet sich aber in den schon früher erwähnten Praseosalzen, von der allgemeinen Formel $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2)\text{X}'$.

Die Praseosalze müssen also in zwei isomeren Modifikationen auftreten.

Abbildung 7. Auszug aus der Publikation von Werner mit der Beschreibung der *cis/trans*-Isomerie am Oktaeder (aus Lit. [25], S. 298).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}$,^[35] jedoch dank Jørgensens Arbeiten von den Ethyleniamin-Analoga $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{X}$ zwei isomere Reihen existieren (die „Praseo-“ und die „Violeo-Komplexe“, d.h. die *trans*- und die *cis*-Isomere), die sich in ihrer Farbe (grün bzw. violett) charakteristisch unterscheiden.

Auch für die bekannte Isomerie der Platin(II)-Komplexe $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ und $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$, die ähnlich wie die „Violeosalze“ farblich unterschiedlich sind (gelb und weiß), gibt Werner eine plausible Erklärung. Im Gegensatz zu Jørgensen, der die zwei Isomere des Amminkomplexes gemäß $\text{Pt}(-\text{NH}_3-\text{Cl})_2$ und $\text{Pt}(-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl})\text{Cl}$ formulierte, nimmt er an, dass die vier Liganden in quadratisch-planarer Anordnung direkt an das Metall gebunden sind und die Isomerie auf der *cis*- bzw. *trans*-Stellung der NH_3 - und Cl -Liganden beruht. Mit der Annahme einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie erklärt er zugleich, warum bei der Reaktion der Amminkomplexe mit Pyridin (py) wiederum zwei Isomere der Zusammensetzung $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{py})_2]\text{Cl}_2$ mit *cis*- bzw. *trans*-ständigen NH_3 - und Pyridin-Liganden entstehen.^[25] Es war, wie erst kürzlich wieder betont wurde,^[36] das erste Mal, dass

für eine Verbindung des Typs AB_2C_2 eine quadratisch-planare Anordnung der Bindungspartner B und C um das Zentralatom A postuliert wurde, zugleich mit all den Möglichkeiten, die sich für die Bildung von Isomeren ergeben.

Trotz Werners überzeugender Argumentation war das Echo auf seine Veröffentlichung, wie schon erwähnt, sehr geteilt, was wohl vor allem auf „die Kühnheit der neuen Ideen und die ‘organische’ Orientierung der meisten damaligen Fachgenossen“ zurückzuführen war.^[37] Hinzu kam, dass Jørgensen nicht nachließ und in einer zweiten, wiederum sehr ausführlichen Arbeit nicht nur über neue experimentelle Untersuchungen berichtete,^[38] sondern auch die Bedeutung der von Miolati und Werner durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen^[39] an den Ammin-Cobalt- und -Platin-Komplexen in Zweifel zog. Werner konterte sofort^[40] und wehrte sich zuerst gegen die von Jørgensen aufgestellte Behauptung,^[38] dass zwar „seine Theorie von mehreren Seiten mit großem Beifall empfangen worden“ sei, allerdings „kaum von derjenigen Seite, welche sich eingehender mit den Metallammoniumsalzen beschäftigt hat“. Werner weist in seiner Entgegennahme^[40] noch einmal auf die Analogie in der Abstufung der Leitfähigkeitswerte der untersuchten oktaedrischen Cobalt(III)- und Platin(IV)-Komplexe hin und stellt später auch die Ergebnisse eigener Versuche denen von Jørgensen gegenüber.^[41] Er legte großen Wert auf die Tatsache, dass die Amminkomplexe $[Co(NH_3)_4X_2]X$ wie die bereits erwähnten Verbindungen $[Co(en)_2X_2]X$ zwei Isomere bilden und in beiden Fällen die *trans*-Form stabiler als die *cis*-Form ist.^[40,41]

Jørgensen gab nicht nach, wenn auch seine Kritik an Werners Vorstellungen immer zurückhaltender wurde.^[42,43] Es ist jedoch zu vermuten, dass er bis zu seinem Tod 1914 die auch heute noch aktuelle^[44] Koordinationslehre von Werner nicht akzeptiert hat.^[45] Werner richtete sein weiteres Lebenswerk ganz darauf aus, die von ihm geschaffene Theorie auf eine sichere experimentelle Grundlage zu stellen. Zwei Höhepunkte seiner Arbeiten waren zweifellos der von seinem amerikanischen Doktoranden Victor L. King 1911 erbrachte Beweis seiner bereits 1899 gemachten Vorhersage,^[46] dass Kationen des Typs *cis*- $[Co(en)_2X_2]^+$ oder *cis*- $[Co(en)_2(NH_3)X]^+$ in zwei optisch aktiven Formen auftreten können^[47] und dass dies auch für den Vierkernkomplex $[Co\{(\mu-OH)_2Co(NH_3)_4\}_3]Br_6$ gilt (Abbildung 8).^[48,49] Mit letzterem Resultat überzeugte Werner selbst die letzten Skeptiker, die vermutet hatten, dass die Existenz der Isomere von *cis*-

$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^2+$ auf das Vorhandensein der Ethylen-diamin-Kohlenstoffatome zurückzuführen sei.

Die Entscheidung des Nobelpreiskomitees, Alfred Werner den Nobelpreis für Chemie 1913 zu verleihen, wurde weltweit mit großer Zustimmung aufgenommen. In der Begründung hieß es, dass Alfred Werner den Preis erhält „auf Grund seiner Arbeiten über die Bindungsverhältnisse der Atome im Molekül, wodurch er ältere Forschungsgebiete geklärt und neue erschlossen hat, besonders im Bereich der anorganischen Chemie“.^[50] In Einklang mit dem Schluss dieses Satzes betonte Werner auch in seiner Rede anlässlich der Verleihung des Nobelpreises in Stockholm, dass sich durch seine Arbeiten „Aussichten für die Bearbeitung neuer Gebiete der anorganischen Chemie [eröffnen], die vielversprechend sind“.^[34] Er erwähnt dabei (mehrere Jahre vor Brønsted und Lowry) eine neue Definition von Säuren und Basen, die er aus dem Verhalten der Hydroxo- und Aqua-Komplexe der Metalle herleitet,^[51] und er weist in diesem Zusammenhang auch auf Analogien in der Konstitution dieser Komplexe mit Mineralien wie den Apatiten oder dem Schweinfurter Grün hin. Aufsehenerregend war auch sein Vorschlag, das Periodensystem der Elemente in verschiedenen lange Perioden zu gliedern und nach den zwei kurzen Perioden mit je 8 Elementen in den nächsten zwei Perioden je 18 Elemente zu platzieren.^[34,52]

Werner wurde nach der Rückkehr aus Stockholm in Zürich von Behörden, Kollegen, Mitarbeitern und vor allem von den Studenten auf eine Weise geehrt, die den Stolz auf den Preisträger sehr gut und rührend zum Ausdruck brachte.^[11] Die Schweizerische Chemische Gesellschaft veranstaltete eine Sondertagung in Neuchâtel und stiftete einen Werner-Preis für jüngere Wissenschaftler, der auch heute noch alljährlich verliehen wird. Die Liste von Werners weiteren Ehrenungen ist lang und in der Monographie von Kauffman, die zu seinem 100. Geburtstag 1966 erschien, nachzulesen.^[8] Tragischerweise litt der Geehrte bereits zur Zeit der Nobelpreisverleihung an tagelangen, rasenden Kopfschmerzen, die vermutlich auf „übermäßiges Arbeiten, Zigarrenkonsum, Alkoholabusus und Beanspruchung durch vielerlei“ zurückzuführen war.^[11] Obwohl er ab Sommer 1915 mehrmals bei den Erziehungsbehörden des Kantons Zürich um Sonderurlaub gebeten hatte, um sich zu erholen, besserte sich sein Gesundheitszustand nicht, sodass er zum 15. Oktober 1919 offiziell aus seinem Amt schied. Einen Monat später, am 15. November 1919, starb er in Zürich.

Obwohl Alfred Werner nur ein Forscherleben von weniger als drei Jahrzehnten vergönnt war, hat er ein Werk geschaffen, das in seiner Breite und Tiefe nahezu ohne Beispiel ist. Seine bahnbrechende Arbeit über die Konstitution anorganischer Verbindungen^[25] hat nicht nur die Koordinationschemie revolutioniert (d.h. alle vorherigen Vorstellungen über Struktur und Bindungsverhältnisse der Koordinationsverbindungen vom Sockel gestoßen), sondern sie hat auch eine feste Brücke zur organischen Chemie, vor allem zur Stereochemie organischer Molekülverbindungen geschaffen.^[37,53,54] Selbst Dmitri I. Mendelejew war sich dieser inhaltigen Beziehung vollkommen bewusst,^[29] und Gilbert N. Lewis, der Begründer des Lewis-Säure/Lewis-Basen-Konzepts, schrieb in seinem berühmten Buch *Valence and the*

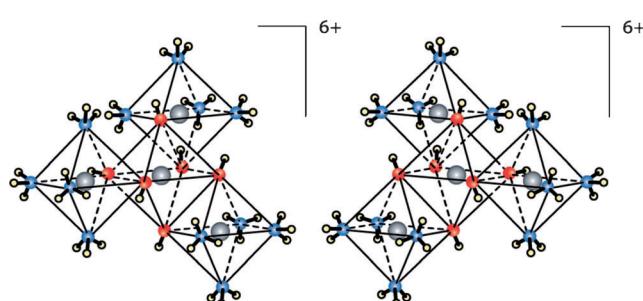


Abbildung 8. Strukturen der enantiomeren Kationen des Vierkernkomplexes $[Co\{(\mu-OH)_2Co(NH_3)_4\}_3]Br_6$ (grau: Co, rot: O, blau: N, gelb: H).^[12]

Structure of Atoms and Molecules, das 1923 erschien, „... in attempting to clarify the fundamental ideas of valence, there is no work to which I feel so much personal indebtedness as to this of Werner's“.^[55] Richtig ist auch, was John C. Bailar, ein Pionier der modernen Koordinationschemie in den USA, in seinem Beitrag für die Festschrift zum 100. Geburtstag von Alfred Werner sagte: „None of the postulates of the theory which he promulgated in 1893 have been found to be wrong.“^[56] Und schließlich hat sich ebenfalls bestätigt, was Paul Pfeiffer vor fast 100 Jahren in seinem Nachruf auf Werner nahezu prophetisch vorhersagte,^[37a] dass „Wernersche Ideen noch auf lange Zeit hinaus einen starken Einfluss auf die Entwicklung unserer Wissenschaft ausüben und diese mächtig fördern werden.“

Für einige wertvolle Hinweise danke ich einem der Gutachter und insbesondere Professor Lutz H. Gade, Universität Heidelberg.

Eingegangen am 18. Oktober 2012
Online veröffentlicht am 13. Mai 2013

-
- [1] L. Horner, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, Supplement 1, 93–116.
- [2] Hiervom zeugen sowohl die Wahl von Arthur Hantzsch als Doktorvater als auch die Titel seiner ersten Publikationen: a) „Über die räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen“: A. Hantzsch, A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 11–30; b) „Bemerkungen über stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen“: A. Hantzsch, A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1243–1253; c) „Über ein zweites Benzoinoxim“: A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 2333–2336; d) „Über zwei stereochemisch isomere Derivate des Furfuraldoxims“: A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 2336–2339.
- [3] a) G. B. Kauffman wies darauf hin,^[4] dass sich von Werners 173 Publikationen 45 mit Themen aus der organischen Chemie befassen. Selbst fünf Jahrzehnte nach ihrer Veröffentlichung gaben z.B. die Arbeiten zum Verlauf der Walden-Umkehr^[3b,c] noch den Stand des Wissens wieder. b) A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 873–882; c) vor allem S. 68–72 in A. Werner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *386*, 1–272.
- [4] G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* **1966**, *43*, 155–156.
- [5] Ich wurde mehrfach gefragt, vor allem von nichtdeutschsprachigen Kollegen, ob ich mit Alfred Werner verwandt sei, was ich verneinen mussste. Teilweise war der Grund für die vermutete Verwandtschaft der Name des Geburtsorts, wobei man übersah, dass ich in Mühlhausen geboren wurde, Alfred Werner jedoch in (dem von 1871 bis 1918 eingedeutschten) Mülhausen. Franz Hein, mein erster Lehrer, hatte mich schon in den späten 1950er Jahren zu Nachforschungen im Hinblick auf eine Verwandtschaft ermuntert, die jedoch ergebnislos blieben.
- [6] a) P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **1920**, *3*, 196–224; b) Nachdruck: P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, Supplement 1, 7–23.
- [7] Albert Einstein wählte aus dem gleichen Grund zum Studium das Eidgenössische Polytechnikum.^[26]
- [8] G. B. Kauffman, *Alfred Werner—Founder of Coordination Chemistry*, Springer, Berlin, **1966**.
- [9] Mit Arthur Hantzsch (1857–1935) verband Alfred Werner eine enge Freundschaft, die auch fortbestand, als Hantzsch (Professor am Polytechnikum in Zürich ab 1885) 1893 als Nachfolger von Emil Fischer (1852–1919) an die Universität Würzburg und 10 Jahre später als Nachfolger von Johannes Wislicenus (1835–1902) an die Universität Leipzig berufen wurde. Beide Wissen-
- schaftler führten eine rege Korrespondenz und trafen sich, wenn möglich, mehrere Male pro Jahr. G. B. Kauffman, der Briefe von Hantzsch an Werner einsehen konnte,^[8] schloss aus diesen, dass „despite Hantzsch's more than five hundred publications, his greatest discovery was probably Alfred Werner“.
- [10] Die Wertschätzung von Hantzsch für Werner seit Beginn ihrer Zusammenarbeit kommt unter anderem auch darin zum Ausdruck, dass Hantzsch an die erste ihrer gemeinsamen Publikationen^[2a] das Postscript anfügte: „Schliesslich erfüllt der Unterzeichnete nur eine Pflicht der Gerechtigkeit, indem er für den Fall, dass obigen Entwickelungen einige Bedeutung zuerkannt werden sollte, die Erklärung abgibt: dass diese gemeinsam mit Hrn. A. Werner veröffentlichte Theorie in allem Wesentlichen das geistige Eigenthum des Hrn. Werner ist. Derselbe hatte für sich allein bereits den Grundgedanken mit seinen wichtigsten Consequenzen klar erfasst, als von der anderen Seite erst in unbestimmter Form geäussert wurde, es könne wohl auch der Stickstoff ähnlich dem Kohlenstoff Veranlassung zu geometrischer Isomerie geben.“
- [11] „150 Jahre Chemie an der Universität Zürich“: C. H. Eugster, *Chimia* **1983**, *37*, 194–237.
- [12] K.-H. Ernst, F. R. W. P. Wild, O. Bracque, H. Berke, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10970–10977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10780–10787.
- [13] G. B. Kauffman beschreibt Hantzsch als „schlank, reserviert, enthaltsam und beherrscht“, während Werner von ihm als „korpulent, herzlich, in Gesellschaft mit robustem Humor und wohl bekannt für seine Vorliebe für Alkohol und Tabak, manchmal auch impulsiv“ skizzieren wird; siehe Lit. [8], S. 16.
- [14] E. Berl, *J. Chem. Educ.* **1942**, *19*, 153–154.
- [15] Der Schweizerische Schulrat war dem Rektorat des Eidgenössischen Polytechnikums übergeordnet und für die Bewilligung von Krediten, die Bestätigung von Berufungen und die Erteilung der Lehrbefugnis zuständig. Mit der Gründung der École Polytechnique Fédérale de Lausanne wurde die Zuständigkeit des Schulrates auf die beiden Eidgenössischen Technischen Hochschulen ausgeweitet.
- [16] Lit. [8], S. 21.
- [17] Die Habilitationsarbeit von Alfred Werner ist in der deutschen Kurrentschrift geschrieben; die Seite 9 ist in Lit. [8], S. 22 reproduziert.
- [18] a) A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, *25*, 27–48; b) A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 1561–1567.
- [19] Lit. [8], S. 23.
- [20] Das Polytechnikum war ebenso wie später die ETH nicht in Fakultäten, sondern in Abteilungen gegliedert. Das Laboratorium für Anorganische Chemie, dessen herausragender Vertreter für mehr als zwei Jahrzehnte Gerold Schwarzenbach (1904–1978) war, gehört heute zum Departement Chemie und Angewandte Biowissenschaften.
- [21] Die anorganische Grundvorlesung ging erst nach Intervention der Fakultät und nach einem Dekret der Behörden 1902 von Abeljanz an Werner über.^[11]
- [22] Lit. [8], S. 77–80.
- [23] Dies trat auch bald ein: Hans von Pechmann wurde 1895 auf den Lehrstuhl für Chemie an die Universität Tübingen berufen.
- [24] Lit. [6], S. 10–11.
- [25] A. Werner, *Z. anorg. Chem.* **1893**, *3*, 267–330.
- [26] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, Supplement 1, 38–63.
- [27] L. H. Gade, *Chem. Unserer Zeit* **2002**, *36*, 168–175.
- [28] Paul Pfeiffer (1875–1951) promovierte 1898 bei Alfred Werner mit einer Arbeit über „Molekülverbindungen der Halogenide des 4-wertigen Zircons und der Zinnalkyle“, ging dann für je ein Semester zu Wilhelm Ostwald nach Leipzig und zu Arthur Hantzsch nach Würzburg und kehrte zum Wintersemester 1900/01 an die Universität Zürich zurück. Ein Jahr später habilitierte

er sich dort und wurde kurz danach Privatdozent. 1908 wurde er außerordentlichen Professor für theoretische Chemie und ab 1916 in rascher Reihenfolge Direktor der chemischen Institute in Rostock (bis 1919), Karlsruhe (bis 1922) und Bonn (bis zur Emeritierung 1947).

- [29] P. Pfeiffer, *J. Chem. Educ.* **1928**, 5, 1090–1098.
- [30] Paul Karrer weist darauf hin, dass die für die damalige Zeit ganz ungewöhnliche Zahl promovierter Chemikerinnen darauf zurückzuführen ist, dass bereits zum Wintersemester 1868/69 die ersten Studentinnen an der Universität Zürich immatrikuliert wurden.^[6]
- [31] G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* **1959**, 36, 521–527.
- [32] S. M. Jørgensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1894**, 5, 147–196.
- [33] Lit. [8], S. 30.
- [34] Nobelvortrag, gehalten am 11. Dezember 1913 in Stockholm; siehe: A. Werner, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, Supplement 1, 24–35.
- [35] a) Der französische Chemiker E. Fremy, der sich bereits einige Jahrzehnte vor Jørgensen intensiv mit den Amminmetallkomplexen beschäftigt hatte, hatte diese entsprechend ihrer Farbe als Praseo-, Luteo-, Roseo-, Purpureo-, Violeo- und Xanthosalze bezeichnet; b) E. Fremy, *Ann. Chim. Phys.* **1852**, 35, 257–311; E. Fremy, *J. Prakt. Chem.* **1852**, 57, 81–106.
- [36] L. H. Gade, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 247–248.
- [37] P. Pfeiffer, *Angew. Chem.* **1920**, 33, 37–39. Dieser Aspekt wird auch von L. H. Gade ausführlich behandelt.^[27] Die von Werner gezeichneten Strukturen für die oktaedrischen Komplexe lehnen sich an die Vorstellungen von van't Hoff und Le Bel zur Stereochemie des tetraedrisch koordinierten Kohlenstoffatoms an.
- [38] S. M. Jørgensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1894**, 7, 289–330.
- [39] a) A. Werner, A. Miolati, *Z. Phys. Chem.* **1893**, 12, 35–55; b) A. Werner, A. Miolati, *Z. Phys. Chem.* **1894**, 14, 506–521.
- [40] A. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1895**, 8, 153–188.
- [41] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 4817–4825.
- [42] In einer späteren Publikation (S. M. Jørgensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1899**, 19, 109–157) bestreitet Jørgensen jegliche beleidigende Absicht hinter diesen Aussagen.
- [43] Werner war stets darauf bedacht, dass sich die sachlichen Differenzen mit Jørgensen nicht zu persönlichen Zwistigkeiten entwickelten. So wollte er auch nach der Entgegnahme des Nobelpreises auf der Rückreise von Stockholm nach Zürich Jørgensen in Kopenhagen einen Besuch abstimmen, der jedoch wegen dessen schwerer Erkrankung nicht zustande kam.^[6]
- [44] Lit. [12], S. 10972.
- [45] a) F. A. Cotton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1961–1968; b) B. Spangler, M. Scavany-Grigoroff, A. Werner, H. Berke, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1065–1066; c) E. Meggers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2911–2926.
- [46] A. Werner, A. Vilmos, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1899**, 21, 145–158.
- [47] King trennte die Enantiomere von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ über die diastereomeren (+)-Bromcamphersulfonate. Die Trennung gelang ohne Schwierigkeiten, und die von Werner anfänglich befürchtete leichte Racemisierung blieb aus: A. Werner, V. L. King, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 1887–1898.
- [48] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3087–3094.
- [49] Der besondere Aspekt dieses Resultats ist, dass das Racemat des Vierkernkomplexes erstmals von Jørgensen hergestellt worden war: S. M. Jørgensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1898**, 16, 184–197.
- [50] Siehe: http://de.wikipedia.org/wiki/Liste_der_Nobelpreisträger C3% A4ger_f% C3% BCr_Chemie.
- [51] Werner schreibt: „... gelangen wir zu einer neuen Definition für die Basen, dahingehend, dass die Basen Verbindungen sind, welche die Fähigkeit besitzen, die Wasserstoffionen des Wassers zuketten und dadurch das Gleichgewicht zwischen dem Wasser und seinen Ionen durch Aufnahme von Wasserstoffionen zu stören, was eine Vergrößerung der Hydroxylionenkonzentration zur Folge hat.“ Siehe Lit. [34], S. 29.
- [52] a) A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 914–921; b) A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 2022–2027.
- [53] Siehe hierzu auch: G. B. Kauffman, *Bull. Hist. Chem.* **1997**, 20, 50.
- [54] U. Wannagat, *Chem. Unserer Zeit* **1967**, 1, 24–27.
- [55] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Company, New York, **1923**.
- [56] J. C. Bailar, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, Supplement 1, 82–92.