

Gerold Schwarzenbach

15.3.1904 - 20.5.1978

Am 20. Mai 1978 starb unerwartet Prof. Dr. *Gerold Schwarzenbach*, emeritierter Ordinarius für anorganische Chemie und ehemaliger Vorsteher des Laboratoriums für anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. *Gerold Schwarzenbach* war ein Pionier der Koordinationschemie; ihm verdankt die Chemie in der Schweiz in hohem Masse die Entwicklung einer modernen anorganischen Chemie in der Zeit nach *Alfred Werner*.

Geboren am 15. März 1904, wuchs er in seinem Bürgerort Horgen ZH auf. Er studierte Chemie an der ETH und promovierte 1928 bei Prof. *W. D. Treadwell* mit seiner Dissertation «Studien über die Salzbildung von Beizenfarbstoffen». Anschliessend verbrachte er ein Jahr in England, wo er als Mitarbeiter von *R. Robinson* in Manchester und London organisch-synthetische Probleme bearbeitete. 1929 wurde er von *Paul Karrer* als Oberassistent am chemischen Institut der Universität Zürich angestellt. Zunächst hatte er das analytisch-chemische Praktikum für Mediziner zu betreuen, doch bald wurde ihm die analytisch-chemische Ausbildung für die Naturwissenschaftler anvertraut. Mit seiner Arbeit «Die Acidität in verschiedenen Lösungsmitteln» habilitierte er sich 1930 für das gesamte Gebiet der Chemie. Wichtige Impulse gab ihm ein Studienaufenthalt in USA 1937/38. Er weilte als Rockefeller Fellow bei *L. Michaelis* am Rockefeller Institute of Medical Research in New York und später am CALTECH in Pasadena bei *L. Pauling*, der damals die letzten Korrekturen für die erste Auflage von «The Nature of the Chemical Bond» vornahm. 1942 wurde *Gerold Schwarzenbach* zum Extraordinarius, 1947 zum Ordinarius für analytische Chemie an der Universität Zürich ernannt. Dazwischen liegt der Umbruch in der Forschungsthematik zur Koordinationschemie. Die spektakulären Arbeiten der kleinen Forschungsgruppe fanden rasch internationales Echo, und die Berufung zum Vorsteher des Laboratoriums für anorganische Chemie an die ETH Zürich im Jahre 1955 traf einen anerkannten, aussergewöhnlichen Forscher und Lehrer. Er gehörte zu jenen, welche die weltweite «Renaissance der anorganischen Chemie» eingeleitet und getragen haben. Nach 18jährigem Wirken an der ETH trat er am 1. September 1973 in den Ruhestand.

Im wissenschaftlichen Werk von *Gerold Schwarzenbach* stellen die klassischen Arbeiten über Komplexone, Polyamine und Metallindikatoren eine Mitte dar. Der

Weg dazu führte über eine Reihe von Studien auf dem Gebiete der physikalischen organischen Chemie. Darin sind zwei tragende Elemente zu erkennen: Erstens die moderne Theorie der Säuren und Basen, welche 1923 von *Brønsted* und *Lowry* dargelegt wurde, und zweitens die frühen Elektronentheorien von *Lewis*, *Sidgwick*, *Robinson* und von *Pauling*. Es ist heute Wenigen bewusst, dass *Gerold Schwarzenbach* in diesen Belangen in der Schweiz ein Vorbote von Entwicklungen war, die sich weitgehend in England und den USA angebahnt hatten. Über die erste grosse Phase seiner Forschung, nämlich von 1930 bis 1944, orientiert der Beitrag «From the Proton to the Metal Ions» in der Festschrift zum 60. Geburtstag¹). Seine erste eigene Arbeit schrieb er «Über Protonen- und Elektronenaktivität in beliebigen Lösungsmitteln». Experimentelle Arbeiten führten zunächst in die Richtung supersaurer Lösungen (1930), später in den superalkalischen Bereich hinein (1944). Die vor wenigen Jahren propagierte «magic acid» hat Konzepte wie jene von *Hammett* reaktiviert, die von *Gerold Schwarzenbach* schon früh registriert worden sind. Potentiometrische Bestimmungen von *pK*-Werten lagen den Studien «Zur Berechnung von interatomaren Distanzen in zweibasischen Säuren» zugrunde, ebenso den Arbeiten «Über den Einfluss einer Ionenladung auf die Acidität einer Säure» und zur allgemeineren Frage von Substituenteneffekten. Mittels geschickt ausgewählter Substanzreihen, nämlich *o*-, *m*- und *p*-substituierten Phenolen und Thiophenolen, liess sich zeigen wie elektrostatische und elektronische Substituenteneffekte auseinander gehalten werden können. Eine weitere originelle Reihe von Arbeiten unter dem Titel «Molekulare Resonanzsysteme» behandelt die Zusammenhänge zwischen Acidität, Resonanzenergie und Lichtabsorption bei einer Gruppe von 25 selber erdachten und synthetisierten Anilinsulfonphthaleinen. Rasche Protonierungen von stabilen Basen zu instabilen Säuren (z. B. Glutacondialdehyd), und rasche Bromierungen zur Erfassung der Enolform in Keto-Enol-Gleichgewichtssystemen muten heute wie ein Vorgriff auf die Ära der Kinetik extrem rascher Reaktionen an. Leider stand der Forschungsgruppe keine Werkstätte zur Verfügung, und die mit einfachsten Mitteln konstruierte Apparatur befriedigte nicht. Nach den ersten Dissertationen über diese Probleme waren denn auch Vorschläge zur Fortsetzung der Bearbeitung bei angehenden Doktoranden gar nicht populär.

Es ist in der Rückschau besonders imponierend, wie sich diese im kleinen Mitarbeiterkreis durchgeführte eigenständige Forschung inmitten eines Stromes von florierender organischer Naturstoffchemie gehalten und durchgesetzt hat. Intensive gedankliche Beziehungen auf lange Distanz zu *Brønsted*, *Nils Bjerrum*, zum *Kolthoff'schen* Arbeitskreis und natürlich zu *Linus Pauling* waren einflussreicher als Beziehungen zur lokalen wissenschaftlichen Umgebung. Dies hat sich fortgesetzt.

Jannik Bjerrum's klassische Arbeit «Metal Ammine Formation in Aqueous Solution» erschien kurz nachdem *Gerold Schwarzenbach* die acidifizierenden Effekte von Erdalkaliionen auf Trilon A (Na_2HX ; H_3X = Nitrilotriessigsäure) und Trilon B ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$; H_4Y = Äthylendiamintetraessigsäure) entdeckt hatte²). *Bjerrum's* Arbeit wies ihn auf die faszinierende Möglichkeit hin, mittels potentiometrischer pH-

¹) *W. Schneider*, in: Essays in Coordination Chemistry; Exper. Suppl. XI, 9-23, Birkhäuser, Basel 1964.

²) Trilon A, B: Produkte der *I. G. Farbenindustrie*.



Gerold Schwarzenbach

Messung die Stabilität von Metallkomplexen in Lösung zu bestimmen. Die Äthylen-diamintetraessigsäure wurde schon in einem frühen Stadium der neuen Ära untersucht. (EDTA dürfte mittlerweile einer der am meisten bearbeiteten Chelatliganden geworden sein; kürzlich wurde von der IUPAC eine kritisch gesichtete Datensammlung herausgegeben). Zunächst erregten die analytischen Anwendungsmöglichkeiten besonderes Aufsehen, welche *Gerold Schwarzenbach* aufgrund der raschen und vollständigen Bildung von definierten Komplexen sofort erkannte. Besonders elegante komplexometrische Bestimmungsmethoden wurden durch die Metallindikatoren gewährleistet, welche *Schwarzenbach* dank seiner Vertrautheit mit verschiedensten Farbstoffen ins Spiel bringen konnte. Die Komplexometrie eröffnete ein neues Kapitel in der volumetrischen Bestimmung von Metallen. Die Arbeiten in Zürich induzierten eine enorme Aktivität vieler analytischer Forschungsgruppen, was zwei Monographien eindrücklich dokumentieren³⁾. Für seine Verdienste um die analytische Chemie wurde *Gerold Schwarzenbach* 1963 die *Talanta* Medaille und 1967 die *Torbern Bergmann* Medaille verliehen.

Aber die grundsätzlichen Aspekte der Komplexbildung, insbesondere die Beziehung zwischen einzähnigen Liganden und Chelatliganden, erweckten ab 1952 in zunehmendem Masse sein Interesse. Während skandinavische Schulen besonders in der Entwicklung und Perfektionierung von experimentellen Methoden und rechnerischen Verfahren zur Aufklärung von Gleichgewichtssystemen mit einfacheren Liganden wie z. B. NH_3 , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- führend waren, entwarf *Gerold Schwarzenbach* neue eigene Chelatliganden und scheute erhebliche organisch-synthetische Anstrengungen nicht. Marksteine dieser Entwicklungen sind die Studien über Iminodiessigsäure-Derivate, über sechs- bis achtzählige Verwandte der Äthylen-diamintetraessigsäure und drei-, vier- bis sechszählige Polyamine. Die chemische Variation war darauf angelegt, mit Hilfe der erfassbaren Stabilität jene Faktoren aufzuspüren, welche das Zusammenwirken von Zentralion, Ligandgruppen und Chelatstruktur bestimmen. Die besondere Stabilität, welche die Verknüpfung von einzähnigen Ligandgruppen zu mehrzähligen verursachen kann, bezeichnete *Gerold Schwarzenbach* als Chelateffekt. Er zeigte auch, dass der Chelateffekt bei (*N, O*)-Liganden ein Optimum für Chelat-5- und -6-Ringe erreicht. Die natürlichen Aminosäuren sind durchwegs in der Lage, solche Chelatringe zu bilden. In einer Welle weltweiter Aktivität baute sich besonders zwischen 1950 und 1960 jenes Tatsachenmaterial auf, das heute in einer Reihe von Tabellenwerken festgehalten ist und zu den selbstverständlichen Hilfsmitteln des Chemikers gehört. Die ersten «Stability Constants» wurden von *Schwarzenbach & Sillén* herausgegeben als Special Publication der Chemical Society, London (1957). Sukzessive wurde auch die breiteste Relevanz dieser Koordinationschemie bis tief in die Biochemie, die Chemie der Gewässer, und in die chemische Technologie hinein klar. Die *Laudatio* zum Ehrendoktordiplom der Universität Bern (1971) hält fest, dass der Geehrte «mit seinem Werk zahlreiche Disziplinen der Naturwissenschaft gefördert hat». Die Bedeutung seiner Forschung für die Biologie hatte die *Laudatio* zum *Marcel Benoist*-Preis schon 1964 festgehalten.

³⁾ G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, Enke Verlag, Stuttgart 1957. Neubearbeitung: G. Schwarzenbach & H. Flaschka, 1965.

Seine Koordinationschemie in Lösung hat *Gerold Schwarzenbach* «messende Komplexchemie» genannt, weil die Identifikation von Komplexen über die Aufklärung von Gleichgewichten und nicht auf präparativem Wege erfolgte. Er erkannte sie als Komplement zur präparativen Chemie, die von *Alfred Werner* so magistral zur Untermauerung grundlegendster Konzepte der anorganischen Chemie eingesetzt worden war. Schon vor dem Übertritt an die ETH trat denn auch die präparative Komplexchemie einschliesslich stereochemischer Gesichtspunkte immer ausgeprägter in seinen Interessensbereich, vor allem in Verbindung mit polynuklearen Komplexen von Cr(III) und später auch von Co(III). Die letzte Arbeit aus der offiziellen Amtszeit von Prof. *Schwarzenbach* betraf die Kinetik der Spaltung dinuklearer Tri- μ -hydroxokomplexe mit Säure (1974). Über die reichhaltige Thematik seiner Forschung an der ETH orientiert die Bibliographie. Einige Hinweise auf den Bezug zu Ideen aus der früheren Zeit und auf Streifzüge in Neuland sollen genügen. Die Idee der raschen Neutralisationsstudien mittels einer Strömungsapparatur wurde wieder aufgegriffen. Es folgten Studien über die Deprotonierung von Metallaquoionen und der hydrolytischen Vernetzung, über Sulfane und über die durch Protonierung induzierte Kondensation von Wolframat (WO_4^{2-}) und Vanadat (VO_4^{3-}). Erstaunliche Komplexbildungen von Decavanadat ($\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$) mit Alkalionen wurden aufgespürt. Die dielektrische Abschirmung von Ionenladungen in wässriger Lösung, ein unvermeidliches Phänomen in der Chemie wässriger Lösungen, wurde mehrfach anhand von neuem Tatsachenmaterial diskutiert. Die Kunst der messenden Komplexchemie bewährte sich bei der Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Siderochromen, Fe(III)-Komplexen mikrobiellen Ursprungs auf der Basis von Hydroxamatliganden, welche im Arbeitskreis von Prof. *V. Prelog* isoliert und strukturell aufgeklärt worden waren. Eine breit angelegte synthetische Entwicklungsarbeit erschloss neue Chelatliganden mit den weichen Ligandatomen *P* und *S*, die Mercaptophosphine, die besonders in die Chemie der d^8 -Reihe führten.

Die Entwicklungen der Jahre nach 1950 haben überall Grenzen gesprengt. Die Invasion von Quantenchemie und Spektroskopie, die Eroberung des Zeitbereiches rascher Reaktionen bis an die Grenze der diffusionskontrollierten Prozesse in Lösung, die mit neuen Instrumentalmethoden operierende Analytik und ihre eminente Rolle, die Erschliessung der metallorganischen Chemie: *Gerold Schwarzenbach* hat mit Umsicht ihren Stellenwert erkannt. Diese Gebiete waren im Institut vertreten, als er seine Abschiedsvorlesung über «Chemische Systematik» mit provokatorischer Lebendigkeit hielt.

Im Masse, wie die phänomenologische Überschwemmung sich ausgebreitet hat, vertiefte sich sein Interesse an einer fokussierenden, das Wesentliche erfassenden Systematik. Zuvorderst stand dabei das Problem der Klassifizierung des koordinationschemischen Verhaltens der so zahlreichen metallischen Elemente. Im Rahmen eines Vortrages über organische Komplexbildner skizzierte er schon 1956 auf zwei Textseiten die Grundzüge der Koordinationscharakteristik, welche 10 Jahre später von anderen als Theorie der harten und weichen Säuren und Basen aufgegriffen und propagiert worden ist. Die *Laudatio* zum Ehrendoktor der Universität Fribourg (1974) unterstreicht deshalb besonders seine Verdienste um neue und fruchtbare Konzepte der chemischen Systematik.

In der Rückschau besticht ein Beharrungsvermögen in aller Hektik der Zeit, welches mit *Gerold Schwarzenbach's* Auffassung von Wissenschaft engstens verknüpft war. Zum einen stellte er das Phänomen und seine unmissverständliche Aussage in die Mitte, zum anderen misstraute er den Präntentionen von einem bis ins letzte führenden und insofern absolut gültigen Reduktionismus physikalischer Provenienz. Nicht so sehr aus quasi-abergläubischem Zweifel an der Richtigkeit sogenannt grundlegender Gesetze, sondern aus Zweifel an der Fruchtbarkeit ihres Diktates in der Handhabung der Wissenschaft Chemie.

Das Interesse an der chemischen Systematik und die Überzeugung, das Wesentliche müsse in ästhetisch einfacher Klarheit auszudrücken sein, und auch seine Haltung als der stets Lernende im Lehrenden, waren die Grundlage des Lehrerfolges von *Gerold Schwarzenbach*. In der Lehre hat er ebenfalls Pionierleistungen erbracht. Sein Lehrbuch der allgemeinen und anorganischen Chemie, 1941 erschienen, war damals seit langer und für längere Zeit das erste im deutschen Sprachbereich, welches sich zu Recht neuzeitlich nennen durfte. Die Praktikumsausbildung, welche er ab 1955 an der ETH aufbaute, wurde wegweisend für Reformen der propädeutischen Chemieausbildung an zahlreichen Universitäten Europas. Seine meisterhaften Experimentalvorlesungen haben bei den Studierenden bleibenden und oft bestimmenden Eindruck für ihre weitere Tätigkeit hinterlassen.

Als Wissenschaftler und besonders auch als Persönlichkeit hat *Gerold Schwarzenbach* die Zuneigung und Bewunderung von Mitarbeitern, Studierenden und Kollegen gewonnen. Er hatte stets Zeit für andere und seine Bescheidenheit wirkte wohlthuend. Die Verantwortung gegenüber dem Wert der Dinge, gegenüber den Behörden, dem Menschen und dem Leben überhaupt, war tief und bestimmte sein Handeln. Eine dankbare Erinnerung hinterbleibt bei Kollegen und Freunden in der Nähe und in der Ferne.

Walter Schneider

Prof. *Schwarzenbach* gehörte von 1955 bis zu seinem Tode dem Redaktionskomitee der *Helvetica Chimica Acta* an und hat auch in diesem Gremium durch die Pflege der wissenschaftlichen Veröffentlichungen, durch seine völlig unvoreingenommene Meinung, durch seine stets positive und konstruktive, kritische Einstellung und durch seine für neue Ideen immer offene Haltung auf die Wissenschaft einen fördernden Einfluss ausgeübt. Seine stets freundschaftliche, humorvolle und optimistische Gesinnung ist für seine Kollegen des Redaktionskomitees ein Grund, ihn in verehrender, dankbarer, freundlicher und bleibender Erinnerung zu bewahren.

Edgardo Giovannini

Bibliographie von Gerold Schwarzenbach*Doktorat, ETH Zürich*

- Studien über die Salzbildung von Beizenfarbstoffen, Dissertation, ETH Zürich 1928.
- Über die elektrometrische Titration von Phenolen in alkoholischer Lösung, W. D. Treadwell & G. Schwarzenbach, *Helv.* 11, 686 (1928).
- Zur Kenntnis der Unterphosphorsäure, W. D. Treadwell & G. Schwarzenbach, *Helv.* 11, 405 (1928).

Postdoktorat, England

- The Acylation of Diazomethane. The Effects of Variations in the Conditions on the Extent of Formation of Chloroacetophenone from Benzoyl Chloride, W. Bradley & G. Schwarzenbach, *J. chem. Soc.* 1928, 2904.
- Anthoxanthins. Part XII. Transition from a Flavylum Salt to a Flavone. Illustrated by a New Synthesis of Scutellarein Tetramethyl Ether, R. Robinson & G. Schwarzenbach, *J. chem. Soc.* 1930, 822.
- A Synthesis of Pyrylium Salts of Anthocyanidin Type. Part XIX. A Synthesis of Delphinidin Chloride not Involving a Demethylation Process, and Syntheses of Hirsutidin Chloride and of Delphinidin Chloride 3'-Methyl Ether, Possibly Identical with Petunidin Chloride, W. Bradley, R. Robinson & G. Schwarzenbach, *J. chem. Soc.* 1930, 793.

Universität Zürich, 1930-1955*Acidität; physikalische organische Chemie*

- Über Protonen- und Elektronenaktivität in beliebigen Lösungsmitteln, *Helv.* 13, 870 (1930).
- Potentialmessungen von Wasserstoffelektroden in ätherischen Säurelösungen, *Helv.* 13, 896 (1930).
- Über die elektroneutrale Dissoziation von Oniumsalzen in der Lösungsphase, *Helv.* 14, 1071 (1931).
- Zur Berechnung intramolekularer Atomabstände aus den Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren.
 - Die Acidität des Thiophenols und der drei isomeren Dithiophenole, *Helv.* 15, 1468 (1932).
 - Die Acidität einiger Dicarbonsäuren und Polymethylenammoniumionen in Wasser-Alkohol-Mischungen, *Helv.* 16, 522 (1933).
 - Die Acidität substituierter Malonsäuren in Wasser-Alkohol-Mischungen, *Helv.* 16, 529 (1933).
 - Aciditätsmessungen an aliphatischen Dimercaptanen, mit A. Epprecht, *Helv.* 19, 169 (1936).
- Über Vitamin C, mit P. Karrer & K. Schöpp, *Helv.* 16, 302 (1933).
- Die Acidität substituierter Phenole und Thiophenole, mit H. Egli, *Helv.* 17, 1176 (1934).
- Wie beeinflusst ein Substituent die Acidität einer organischen Säure?
 - mit H. Egli, *Helv.* 17, 1183 (1934),
 - mit A. Epprecht, *Helv.* 19, 493 (1936).
- Der Einfluss einer Ionenladung auf die Acidität einer Säure, *Z. physikal. Chem. [Leipzig]* 176, 133 (1936).
- Die Dissoziationskonstanten des Hydrazins, *Helv.* 19, 178 (1936).
- Die Dissoziationskonstanten einiger Alkylamine, *Helv.* 19, 182 (1936).
- Die Konstitution der phosphorigen Säure, unterphosphorigen Säure und schwefligen Säure, *Helv.* 19, 1043 (1936).
- Die Dissoziationskonstanten verschiedener Säuren in Deuteriumoxid, mit H. Epprecht & H. Erlenmeyer, *Naturwissenschaften* 24, 714 (1936).
- Über Dissoziationskonstanten in Wasser und Deuteriumoxid. Messungen mit der Deuteriumelektrode, mit H. Epprecht & H. Erlenmeyer, *Helv.* 19, 1292 (1936).
- Dissoziationskonstanten des schweren Wassers und der in ihm gelösten Elektrolyte, *Z. Elektrochem.* 44, 46 (1938).
- Das Normalpotential des Deuteriums und die Ionengleichgewichte in Mischungen von H₂O und D₂O, *Z. Elektrochem.* 44, 302 (1938).
- Moderne chemische Valenzlehre, *Schweiz. Archiv* 3, 9 (1937).
- Molekulare Resonanzsysteme
 - Allgemeines, mit M. Brandenberger, G. H. Ott & O. Hagger, *Helv.* 20, 490 (1937).

- *Herstellung und Eigenschaften substituierter Anilinsulfon-phtaleine*, mit G. H. Ott & O. Hagger, Helv. 20, 498 (1937).
- *Die Indikatoreigenschaften einiger Anilin-sulfon-phtaleine*, mit G. H. Ott, Helv. 20, 627 (1937).
- *Die Absorptionsspektren einiger Sulfon-phtaleine*, mit H. Mohler & H. Forster, Helv. 20, 654 (1937).
- *Einige neue Phtaleine*, mit M. Brandenberger, Helv. 20, 1253 (1937).
- *Die Farberscheinungen bei den Phtaleinen*, mit O. Hagger, Helv. 20, 1591 (1937).
- *Die verschiedenen Ionisationsstufen der Indophenole und Indamine und ihre Absorptionsspektren*, mit H. Mohler & J. Sorge, Helv. 21, 1636 (1938).
- *Zwischenprodukte bei der Aufspaltung des Pyridins. Ein langkettiger einfacher Polymethinfarbstoff*, mit R. Weber, Helv. 25, 1628 (1942).
- *Ein Indikator mit bemerkenswerten Eigenschaften*, Helv. 26, 418 (1943).
- *Farbenindikatoren*, Mitt. Lebensmitt. 30, 148 (1939).
- *Aciditätskonstanten, Resonanzenergien und Lichtabsorption bei einfachen Farbstoffen*, Z. Elektrochem. 47, 40 (1941).
- *Der Mechanismus von Substitutionseinflüssen auf die Reaktionsfähigkeit von Benzolderivaten*, mit E. Rudin, Helv. 22, 360 (1939).
- *Di-imide enolisierbarer Diketone und Dialdehyde*, mit K. Lutz, Helv. 23, 1139 (1940).
- *Aciditätsmessungen an unbeständigen Substanzen*, mit K. Lutz, Helv. 23, 1147 (1940).
- *Aciditätsmessungen an mesomeren Säuren und Basen. Einige Aussagen über die Resonanzenergie*, mit K. Lutz, Helv. 23, 1162 (1940).
- *Über die Veränderlichkeit der Aciditätskonstanten mit der Temperatur*, mit K. Lutz, Helv. 23, 1191 (1940).
- *Redoxgleichgewichte, Aciditätsgleichgewichte und die Absorptionsspektren bei Oxychinonen*, mit H. Suter, Helv. 24, 617 (1941).
- *Zwei Protonen in einem Schritt*, mit R. Sulzberger, Helv. 26, 453 (1943).
- *Über die Alkalinität starker Lösungen der Alkalihydroxide*, mit R. Sulzberger, Helv. 27, 348 (1944).
- *Die Absorptionsspektren der allereinfachsten «Farbstoffe»*, mit K. Lutz & E. Felder, Helv. 27, 576 (1944).
- *Bestimmung der Keto-Enolgleichgewichte in Wasser*, mit E. Felder, Helv. 27, 1044 (1944).
- *Acidität und Enolisierungstendenz*, mit E. Felder, Helv. 27, 1701 (1944).
- *Die bromometrische Bestimmung des Enolgehaltes mit Hilfe der Strömungsapparatur*, mit Ch. Wittwer, Helv. 30, 656 (1947).
- *Die Sonderstellung des Wasserstoffions*, Chimia 3, 1 (1949).
- *Das Redoxgleichgewicht Purpureat \rightleftharpoons Dibarbiturylamin*, mit H. Gysling, Helv. 32, 1108 (1949).
- *Die Pyro- und die Unterphosphorsäure im Vergleich mit organischen Diphosphorsäuren*, mit J. Zurc, Mh. Chem. 81, 202 (1950).
- *Anlagerung von Diäthylphosphit an eine Doppelbindung*, mit P. Ruckstuhl & J. Zurc, Helv. 34, 455 (1951).
- *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. 59. Mitteilung. Über die Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts bei Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-estern von der Ringgrösse*, mit H. Zimmermann & V. Prelog, Helv. 34, 1954 (1951).
- *Die Bestimmung thermodynamischer Aciditätskonstanten*, mit R. Bates, Helv. 37, 1069 (1954).
- *Triäthanolamin als Puffersubstanz*, mit R. Bates, Helv. 37, 1437 (1954).
- *Note on the Strength of Picric Acid*, mit R. Bates, Experientia X, 482 (1954).
- *Über pH-Werte nichtwässriger Lösungen*, mit R. G. Bates, Helv. 38, 699 (1955).

Koordinationschemie

Serientitel «Komplexone»

- *Über die Salzbildung der Nitrilotriessigsäure*, Helv. 28, 828 (1945).
- *Das Komplexbildungsvermögen von Iminodiessigsäure, Methyliminodiessigsäure, Aminomalonsäure und Aminomalonsäurediessigsäure*, mit E. Kampitsch & R. Steiner, Helv. 28, 1133 (1945).
- *Uramil-diessigsäure und ihr Komplexbildungsvermögen*, mit E. Kampitsch & R. Steiner, Helv. 29, 364 (1946).

- Die Acidität und die Erdalkalikomplexe der Anilindiessigsäure und ihrer Substitutionsprodukte, mit A. Willi & R. O. Bach, *Helv.* 30, 1303 (1947).
- Die Äthylendiamin-tetraessigsäure, mit H. Ackermann, *Helv.* 30, 1798 (1947).
- Neue einfache Titrimethoden zur Bestimmung der Wasserhärte, mit W. Biedermann & F. Bangerter, *Helv.* 29, 811 (1946).
- Titration von Metallen mit Nitrilotriessigsäure H_3X , Endpunktindikation durch pH-Effekte, mit W. Biedermann, *Helv.* 31, 331 (1948).
- Titration von Metallen mit Uramidiessigsäure H_3Z , Endpunktindikation durch pH-Effekte, mit W. Biedermann, *Helv.* 31, 456 (1948).
- Erdalkalikomplexe von o, o'-Dioxyazofarbstoffen, mit W. Biedermann, *Helv.* 31, 678 (1948).
- Die Homologen der Äthylendiamin-tetraessigsäure und ihre Erdalkalikomplexe, mit H. Ackermann, *Helv.* 31, 1029 (1948).
- Chelatkomplexe des Kobalts mit und ohne Fremdliganden, *Helv.* 32, 839 (1949).
- Die Ultravioletabsorption der Anilin- und Anthranilsäure-diessigsäure und ihrer Metallkomplexe, mit A. Willi, *Helv.* 32, 1046 (1949).
- Neue Derivate der Iminodiessigsäure und ihre Erdalkalikomplexe. Beziehungen zwischen Acidität und Komplexbildung, mit H. Ackermann & P. Ruckstuhl, *Helv.* 32, 1175 (1949).
- Die Bestimmung der Bildungskonstanten besonders stabiler Komplexe der Iminodiessigsäure-Derivate, mit H. Ackermann, *Helv.* 32, 1543 (1949).
- Die Diaminocyclohexan-N, N'-Tetraessigsäuren als Komplexbildner für Erdalkalien, mit H. Ackermann, *Helv.* 32, 1682 (1949).
- Die Eisen(II)- und Eisen(III)-komplexe der Äthylendiamin-tetraessigsäure und ihr Redoxgleichgewicht, mit J. Heller, *Helv.* 34, 576 (1951).
- Die Bildungskonstanten von Schwermetallkomplexen der Nitrilotriessigsäure, mit E. Freitag, *Helv.* 34, 1492 (1951).
- Stabilitätskonstanten von Schwermetallkomplexen der Äthylendiamin-tetraessigsäure, mit E. Freitag, *Helv.* 34, 1503 (1951).
- Die Eisenkomplexe der Nitrilo-triessigsäure, mit J. Heller, *Helv.* 34, 1889 (1951).
- Die Kinetik der Komplexbildung: Der Austausch des Y^{-4} zwischen Cd^{+2} und Cu^{+2} , mit H. Ackermann, *Helv.* 35, 485 (1952).
- Der Phenolatsauerstoff als Koordinationspartner, mit G. Anderegg & R. Sallmann, *Helv.* 35, 1785 (1952).
- Die Vanadiumkomplexe der Äthylendiamin-tetraessigsäure ($=H_4Y$), mit J. Sandera, *Helv.* 36, 1089 (1953).
- Die polarographische Untersuchung von Austauschgleichgewichten. Neue Daten der Bildungskonstanten von Metallkomplexen der Äthylendiamin-tetraessigsäure und der 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure, mit R. Gut & G. Anderegg, *Helv.* 37, 937 (1954).
- Über die Koordinationstendenz von N-substituierten Iminodiessigsäuren, mit G. Anderegg, W. Schneider & H. Senn, *Helv.* 38, 1147 (1955).
- Dielektrische Wirkung der Hydrathüllen des Wasserstoffions und verschiedener Metallkationen in wässriger Lösung, mit W. Schneider, *Helv.* 38, 1931 (1955).
- Die Stabilität einiger Eisen(III)-komplexe. Der Einfluss der Oxycyclohexylgruppe in Vergleich zu der Oxyäthylgruppe. Die Koordination der Aminogruppe an Fe^{III} , mit G. Anderegg, *Helv.* 38, 1940 (1955).

Serientitel «Metallindikatoren»

- Murexid als Indikator auf Calcium- und andere Metall-Ionen. Komplexbildung und Lichtabsorption, mit H. Gysling, *Helv.* 32, 1314 (1949).
- Beziehungen zwischen Struktur und Komplexbildungsvermögen bei Verwandten des Murexids, mit H. Gysling, *Helv.* 32, 1484 (1949).
- Die Komplexbildung der Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure ($=Tiron$) mit dem Eisen-(III)-ion, mit A. Willi, *Helv.* 34, 528 (1951).
- Die Aciditätskonstanten und die Eisenkomplexe der Chromotropsäure, mit J. Heller, *Helv.* 34, 1876 (1951).
- Die Eisenkomplexe der 2,3-Dioxy-naphtalin-6-sulfonsäure, mit J. Heller, *Helv.* 35, 812 (1952).

- *Ein auf Metallkationen ansprechendes Nitrophenol*, mit G. Anderegg & R. Sallmann, *Helv.* 35, 1794 (1952).
- *Ein auf Erdalkaliionen ansprechendes Phthalein und seine analytische Verwendung*, mit G. Anderegg, H. Flaschka & R. Sallmann, *Helv.* 37, 113 (1954).

Serientitel «Metallkomplexe mit Polyaminen»

- *Allgemeines*, *Helv.* 33, 947 (1950).
- *Mit Triaminotriäthylamin = «tren»*, mit J. E. Prue, *Helv.* 33, 963 (1950).
- *Mit Triäthylentetramin = «trien»*, *Helv.* 33, 974 (1950).
- *Mit Diäthylentriamin = «den»*, mit J. E. Prue, *Helv.* 33, 985 (1950).
- *Mit Triaminopropan = «ptn»*, mit J. E. Prue, *Helv.* 33, 995 (1950).
- *Metallkomplexe mit Hydrazin*, mit A. Zobrist, *Helv.* 35, 1291 (1952).
- *Diamine und Silber(I)*, mit B. Maissen & H. Ackermann, *Helv.* 35, 2333 (1952).
- *Äthylendiamin und Silber*, mit H. Ackermann, H. Maissen & G. Anderegg, *Helv.* 35, 2337 (1952).
- *Die Interpretation der Stabilitätskonstanten der Silberkomplexe*, *Helv.* 36, 23 (1953).
- *N, N, N', N'-Tetrakis-(β-aminoäthyl)-äthylendiamin*, mit W. Gauss & P. Moser, *Helv.* 35, 2359 (1952).
- *Mit Tetrakis-(β-aminoäthyl)-äthylendiamin = «penten»*, mit P. Moser, *Helv.* 36, 581 (1953).
- *Mit cis- und trans-1, 2-Diaminocyclohexan*, mit R. Baur, *Helv.* 39, 722 (1956).

Weitere Arbeiten

- *Nouvelles méthodes de dosage de certains cations métalliques*, *Helv.* 29, 1338 (1946).
- *Stability of Chelate Complexes*, mit G. Ackermann & J. E. Prue, *Nature* 163, 723 (1949).
- *Die Ionengleichgewichte bei der Bildung von Metallkomplexen*, *Angew. Chem.* 62, 218 (1950).
- *Eine Substanz von äusserster Gefährlichkeit: Hydrazinnickelperchlorat*, mit B. Maissen, *Helv.* 34, 2084 (1951).
- *Chelate Complex Formation as a Basis for Titration Processes*, *Analyt. chim. Acta* 7, 141 (1952).
- *Der Chelateffekt*, *Helv.* 35, 2344 (1952).
- *The Stability of the Rare Earth Complexes with Ethylenediaminetetraacetic Acid*, mit E. J. Wheelwright & F. H. Spedding, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 4196 (1953).
- *Über die Normalpotentiale des Quecksilbers und die Disproportionierung: $2 \text{Hg}^I \rightleftharpoons \text{Hg}^0 + \text{Hg}^{II}$* , mit G. Anderegg, *Helv.* 37, 1289 (1954).
- *The Complexones and their Analytical Application*, *Analyst* 80, 713 (1955).
- *Die Komplexbildung des Zinks mit Dithioeinsäure*, mit A. Ågren, *Helv.* 38, 1920 (1955).
- *Über die Stabilität grosser Chelatringe*, mit G. Anderegg, *Z. anorg. Chem.* 282, 286 (1955).
- *Die Komplexe der seltenen Erdkationen und die Gadoliniumecke*, mit R. Gut, *Helv.* 39, 1589 (1956).
- *Komplexe in wässriger Lösung*, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 75, 699 (1956).

ETH Zürich, 1955–1973

Gleichgewichtsstudien

Komplexone

- *Ein grosser Chelateffekt besonderer Art*, mit H. Senn & G. Anderegg, *Helv.* 40, 1886 (1957).
- *Diäthylentriaminpentaessigsäure (DTPA)*, mit G. Anderegg, P. Nägeli & F. Müller, *Helv.* 42, 827 (1959).
- *N-(o-Hydroxycyclohexyl)-äthylendiamin-N, N', N'-triessigsäure (OETA)*, mit J. Schubert & G. Anderegg, *Helv.* 43, 410 (1960).
- *Die 1:2-Komplexe der Kationen der seltenen Erden mit Nitrilotriacetat (NTE)*, mit G. Anderegg, *Helv.* 43, 825 (1960).
- *Die EDTA-Komplexe des Vanadiums(V)*, mit L. Przyborowski & Th. Zimmermann, *Helv.* 48, 1556 (1965).

Metallkomplexe mit Polyaminen

- Metallkomplexe mit cis-cis-1,3,5-Triaminocyclohexan, mit Ph. A. Brauner, Helv. 45, 2030 (1962).
- Complexes Métalliques de Polyaminés, Complexes de la NN_1 -Di-(3-Aminopropyl)Propylènediamine, mit P. Teyssié & G. Anderegg, Bull. Soc. chim. Belg. 71, 177 (1962).
- Protonierte Metallkomplexe zweizähliger Liganden, mit I. Szilard, Helv. 45, 1222 (1962).
- Metallkomplexe mit Biguanid, mit G. Anderegg, Pharmac. Acta. Helv. 38, 547 (1963).
- Die Komplexe der Hexamine «penten» und «ptetraen». Thermodynamik ihrer Bildung in wässriger Lösung, mit P. Paoletti, R. Walser & A. Vacca, Helv. 54, 243 (1971).

Biologisch relevante Komplexe

- Die Erdalkalikomplexe von Adenosintetraphosphat, Glycerophosphat und Fructosephosphat, mit G. Anderegg, Helv. 40, 1229 (1957).
- The Alkaline Earth Complexes of the Adenosine Phosphates, mit A. E. Martell, J. phys. Chemistry 62, 886 (1958).
- Hydroxamatkomplexe I. Die Stabilität der Eisen(III)-komplexe einfacher Hydroxamsäuren und des Ferrioxamins B, mit K. Schwarzenbach, Helv. 46, 1390 (1963).
- Hydroxamatkomplexe II. Die Anwendung der pH-Methode, mit G. Anderegg & F. L'Eplattenier, Helv. 46, 1400 (1963).
- Hydroxamatkomplexe III. Eisen(III)-austausch zwischen Sideraminen und Komplexonen. Diskussion der Bildungskonstanten der Hydroxamatkomplexe, mit G. Anderegg & F. L'Eplattenier, Helv. 46, 1409 (1963).

d¹⁰-Zentren und S-Liganden

- Die Verwendung der Quecksilberelektrode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen, mit G. Anderegg, Helv. 40, 1773 (1957).
- Monomolekular gelöstes Quecksilberhydroxid und seine Basizität, mit G. Anderegg, M. Padmoyo & O. F. Borg, Helv. 41, 988 (1958).
- Thiokomplexe des Silbers und die Löslichkeit von Silbersulfid, mit O. Gübeli & H. Züst, Chimia 12, 84 (1958).
- Die Löslichkeit von Metallsulfiden I. Schwarzes Quecksilbersulfid, mit M. Widmer, Helv. 46, 2613 (1963).
- Die Acidität des Hydrogensulfidions HS^- , mit M. Widmer, Helv. 47, 266 (1964).
- Die Löslichkeit von Metallsulfiden II. Silbersulfid, mit M. Widmer, Helv. 49, 111 (1966).
- Die Löslichkeit von Indiumsulfid, mit K. Tunaboylu, Chimia 24, 424 (1970).
- Silber- und Quecksilberkomplexe von Thioäthern, mit M. Widmer, Chimia 24, 447 (1970).
- Silbermercaptide und -mercaptokomplexe, mit K. Tunaboylu, Helv. 54, 2166 (1971).
- Mercaptokomplexe von Indium(III), mit K. Tunaboylu, Helv. 55, 2065 (1972).
- Polynuclear Cadmium-Thioglycolate Complexes, mit K. Gautschi, J. Peter & K. Tunaboylu, Pure appl. Chemistry 34, 295 (1972).

Raschacidifizierung und -alkalisierung

- Eine mit Glaselektroden ausgerüstete Strömungsapparatur. (Über die Aciditätskonstante der wahren Kohlensäure und deren Dehydrationsgeschwindigkeit), mit J. Meier, Helv. 40, 1022 (1957).
- Formation and Investigation of Unstable Protonation and Deprotonation Products of Complexes in Aqueous Solution, mit J. Meier, Suppl. La Ricerca Scientifica 28, 302 (1958).
- Die in Lösungen der Vanadinsäure und der Vanadate vorhandenen Ionen, mit J. Meier, Chimia 12, 328 (1958).
- Über die Acidität der Sulfane und die Zusammensetzung der wässrigen Alkalipolysulfidlösungen, mit A. Fischer, Chima 14, 173 (1960).
- Die Acidität der Sulfane und die Zusammensetzung wässriger Polysulfidlösungen, mit A. Fischer, Helv. 43, 1365 (1960).

- Die Raschneutralisation von Wolframaten und Wolframato-phosphaten in der Strömungsapparatur, mit G. Geier & J. Littler, *Helv.* 45, 2601 (1962).
- Metastabile Protonierungs- und Deprotonierungsprodukte anorganischer Molekeln und Ionen, *Pure appl. Chemistry* 5, 377 (1962).
- Die Raschacidifizierung und -alkalisierung von Vanadaten, mit G. Geier, *Helv.* 46, 906 (1963).
- Schwerlösliche Kalium-Natrium-Dekavanadate. Ein neues Fällungsmittel für Natrium, mit G. Geier, *Helv.* 44, 859 (1961).
- Die Deprotonierung von Metall-Aquoionen I: $Be-aq^{2+}$ Solvations-Isomerie, mit H. Wenger, *Helv.* 52, 644 (1969).
- Die Deprotonierung von Metallaquoionen II: Aquochrom(III)-ion. Zur Struktur aktiver Chromhydroxide, mit Urs von Meyenburg & O. Shyroky, *Helv.* 56, 1099-1114 (1973).

Analytische Chemie

- Salzkryoskopie I. Eine Apparatur zur Bestimmung von Ionengewichten mit kleinen Substanzmengen, mit G. Parissakis, *Helv.* 41, 2042 (1958).
- Salzkryoskopie II. Die Gültigkeit kryoskopischer Gleichungen für Lösungen in Glaubersalz-Schmelzen, mit G. Parissakis, *Helv.* 41, 2425 (1958).
- Salzkryoskopie III. Eine verbesserte Apparatur zur Bestimmung der Depression des Umwandlungspunktes von Glauber-Salz, mit B. Magyar, *Helv.* 48, 1249 (1965).
- Chemische Methoden der Anorganischen Analytik (I. Torbern Beremann-Vorlesung), *Svensk Kemisk Tidskrift* 79, 290-308 (1967).

Dielektrische Abschirmung von Ionenladungen

- Das Potential in der Umgebung einer Ionenladung in wässrigen Elektrolytlösungen, mit Th. Landis, *Chimia* 23, 146 (1969).
- Electrostatic and Non-Electrostatic Contributions to Ion Association in Solution, *Pure appl. Chemistry* 24, 307 (1970).
- Dielectric Shield of Ionic Charges in Aqueous Solutions of Different Ionic Strength, mit L. Fabbrizzi, P. Paoletti & M. C. Zobrist, *Helv.* 56, 670 (1973).

Mono- und polynukleare Komplexe von Cr(III) und Co(III)

- Rhodo- und Erythro-Salze des Chroms(III). Ionengewichte, Acidität und Basizität, Lichtabsorption und die Kinetik der Umwandlung, mit B. Magyar, *Helv.* 45, 1425 (1962).
- Ein Rhodochrom(III)-ion mit Äthylendiamin als Ligand, mit B. Magyar, *Helv.* 45, 1454 (1962).
- Kobalt(III)-Komplexe von N, N, N', N'-Tetrakis-(β -aminoäthyl)-äthylendiamin (= «penten»), mit F. P. Emmenegger, *Helv.* 49, 625 (1966).
- The Formation of Dinuclear μ -Hydroxo-Cobalt(III) Complexes, mit J. Boesch & H. Egli, *J. inorg. nucl. Chemistry* 33, 2141 (1971).
- Die Deprotonierung von Metallaquoionen II: Aquochrom(III)-ion. Zur Struktur aktiver Chromhydroxide, mit U. von Meyenburg & O. Shyroky, *Helv.* 56, 1099-1114 (1973).
- Die Kinetik der Spaltung dinuklearer Tri- μ -hydroxo-kobalt(III)-Komplexe $N_3Co(OH)_3CoN_3^{3+}$ (Triole) mit Säure, mit H. Kaehler & G. Geier, *Helv.* 57, 802-823 (1974).

Mercaptophosphine

- Metallkomplexe mit Mercaptophosphinen, *Chemické Zvesti* 19, 200-208 (1965).
- Nickel- und Palladiumkomplexe mit Phosphinothioäthern, mit G. Degischer, *Helv.* 49, 1927 (1966).
- Die Kristallstruktur eines polynuclearen Silber-Platin-Mercaptophosphin-Komplexes, mit P. Strickler, *Helv.* 52, 270 (1969).

- *Synthese von Heterozyklen in der Ligandsphäre von Metallionen*, mit W. Marty, *Chimia* 24, 431 (1970).
- Unveröffentlichte Arbeiten; siehe W. Marty, *Über die Reaktivität von d⁸-Metallkomplexen einiger neuer Mercaptophosphinliganden*, Dissertation Nr. 4572, ETH 1970.

Verschiedene Arbeiten

- *Sterisch behinderte Metallkomplexbildung*, mit M. Honda, *Chimia* 10, 261 (1956).
- *Die Acidität der schweren Halogenwasserstoffe und der Perchlorsäure in Essigsäure als Lösungsmittel*, mit P. Stensby, *Helv.* 42, 2342 (1959).
- *Die Additionsverbindungen der Pentachloride von Niob und Tantal mit Phosphorchloriden*, mit R. Gut, *Helv.* 42, 2156 (1959).
- *Neue Einschlussverbindungen vom Typus des Nickelcyanid-Ammoniak-Benzols*, mit R. Baur, *Helv.* 43, 842 (1960).
- *Tieffarbige Fluorencinone*, mit P. Waldvogel, *Helv.* 43, 1086 (1960).
- *Aromatenkomplexe von Quecksilber*, mit R. Baur & M. Schellenberg, *Helv.* 45, 775 (1962).
- *Stabilitätskonstanten mononuklearer Phosphatokomplexe des Strontiums*, mit H. Gnepf & O. Gübeli, *Helv.* 45, 1171 (1962).
- *Koordinationspolymere*, *Industr. chim. Belge No. 5*, 499 (1963).
- *Die Komplexchemie des Methylquecksilber-Kations*, mit M. Schellenberg, *Helv.* 48, 28 (1965).
- *Peroxititankomplexe*, mit J. Mühlebach, *Chimia* 23, 192 (1969).
- *The Peroxo Complexes of Titanium*, mit J. Mühlebach & K. Müller, *Inorg. Chemistry* 9, 2381 (1970).
- *Complexes of Biguanide and Malonic-Diamidine*, mit D. Schwarzenbach, *J. Indian chem. Soc.* 54, 23 (1977).
- *Protonation Processes of unusual exothermicity*, *J. Amer. chem. Soc.* 99, 5574 (1977).

Chemische Systematik

- *Organische Komplexbildner*, *Exp. Suppl. V*, 162, Birkhäuser, Basel 1956.
- *Relationship between Metal Complex Stability and the Structure of the Complexing Agents*, *Analyt. Chemistry* 32, 6 (1960).
- *The General, Selective and Specific Formation of Complexes by Metallic Cations*, *Adv. Inorg. Chemistry Radiochemistry III*, 257 (1961).
- *Soft and Hard Acids and Bases*, *Chem. Eng. News* 43, 90-103 (1965).
- *Die Entwicklung der Valenzlehre und Alfred Werner (8. Paul Karrer-Vorlesung)*, *Experientia* 22, 633 (1966).
- *Alfred Werner and his Accomplishments*, *Helv.* 50, 38 (1967) (Fasc. Werner).
- *Säuren und Basen – Geschichte und analytische Bedeutung*, *Chimia* 27, 1 (1973).
- *Abschiedsvorlesung: Chemische Systematik*, *Chimia* 28, 3 (1974).