

# Über die Konstitution und Konfiguration von Verbindungen höherer Ordnung

Vortrag, gehalten in Stockholm am 11. Dezember 1913,  
im Anschluß an die Entgegennahme des Nobelpreises

von

Professor Dr. Alfred Werner  
Zürich



Berlin  
Verlag von Julius Springer  
1914

ISBN-13: 978-3-642-98145-6      e-ISBN-13: 978-3-642-98956-8  
DOI: 10.1007/978-3-642-98956-8

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung  
in fremde Sprachen, vorbehalten.

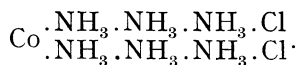
Hochgeehrte Versammlung! Gestatten Sie mir in erster Linie, der hochangesehenen Schwedischen Akademie der Wissenschaften für die mir gewährte Auszeichnung und für die hohe Ehre, heute vor Ihnen ein Bild vom Fortschritt unserer Kenntnisse vom Bau der Moleküle entwickeln zu können, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Meine Damen und Herren!

Mit der Aufstellung einer Hypothese über die Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen habe ich meine wissenschaftlichen Arbeiten begonnen. Die Hypothese hat in der Folgezeit gute Früchte getragen; doch muß ich es mir versagen, hier näher auf diese Vorstellung einzugehen, denn die experimentelle Bestätigung ihrer Folgerungen ist das Verdienst meines Lehrers A. Hantzsch. Ebenso möchte ich auf die in meiner Abhandlung „Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz“ entwickelten Vorstellungen nur hinweisen, denn die daraus sich ableitenden Schlußfolgerungen beginnen erst jetzt den Einfluß auszuüben, den man von ihnen erwarten darf. Ich will mich vielmehr hier darauf beschränken, näher auf diejenigen meiner Arbeiten einzugehen, welche sich mit der Konstitution und Konfiguration von Verbindungen befassen, die vor zwanzig Jahren, im Gegensatz zu früher, nur noch wenig berücksichtigt wurden, d. h. mit der Konstitution und Konfiguration der sogenannten Molekülverbindungen.

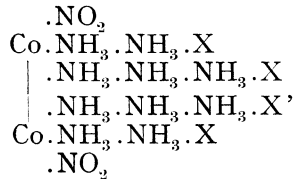
Die Molekülverbindungen waren während der großen Entwicklungsepoche der organischen Chemie, in welcher die Strukturlehre ausgebaut wurde, zu Stiefkindern geworden, und nur einzelnen derselben wurde noch Beachtung geschenkt, weil ihnen ein praktisches Interesse zukam. Diese Vernachlässigung ist dadurch zu erklären, daß sich die Konstitution dieser Verbindungen nicht auf derselben valenzchemischen Grundlage entwickeln ließ, wie die Konstitution der organischen Verbindungen. Um so mehr muß deshalb hervorgehoben werden, daß sich gerade in jener Zeit eine der wichtigsten Gruppen der Molekülverbindungen, diejenige der Metallammoniake, in Schweden einer sorgsamten Pflege zu erfreuen hatte, nämlich durch C. W. Blomstrand und P. T. Cleve. Diese beiden Forscher hatten die theoretische Wichtigkeit dieser Verbindungen, deren Eigenart Berzelius veranlaßt hatte, sie zu den „gepaarten Verbindungen“ zu stellen, erkannt. Der erste hat ihre Kenntnis in theoretischer, der zweite in experimenteller Hinsicht wesentlich gefördert.

Blomstrand schloß in seinen Entwicklungen direkt an Berzelius an, indem er über die Art und Weise, wie die Komponenten der gepaarten Verbindungen in den Molekülen aneinandergelagert sind, bestimmte Vorstellungen entwickelte. Hierbei hielt er sich an das Vorbild, welches die Konstitutionsformeln der organischen gepaarten Verbindungen ihm gaben, d. h. er reihte die Komponenten kettenförmig aneinander. Der Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  gab er z. B. folgende Konstitutionsformel:



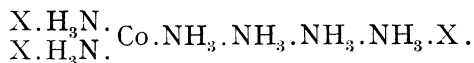
Aber schon zur Zeit von Blomstrand war bekannt, daß in gewissen dieser Additionsverbindungen von Ammoniak an Metallsalze die einzelnen Säurereste verschiedene Funktion besitzen können, indem die einen fester, die anderen lockerer gebunden sind. Dieser Tatsache paßte Blom-

strand seine Formulierung in der Weise an, daß er die fester gebundenen als an das Metallatom gekettet auf- faßte, die lockerer gebundenen als Endglieder der Am- moniakketten betrachtete. So stellte er z. B. für die Xanthosalze folgende Formel auf:

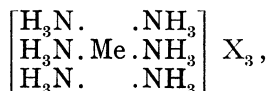


in welcher nach der damaligen Auffassung ein Doppel- kobalatom angenommen wurde.

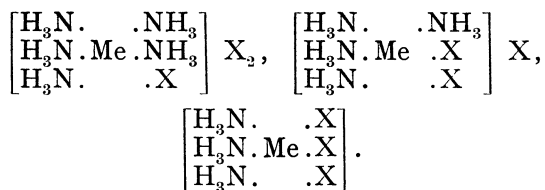
Den weiteren Fortschritt in der Erkenntnis der Kon- stitution der Metallammoniake verdanken wir auch wieder einem nordischen Forscher, nämlich dem dänischen Chemiker S. M. Jörgensen, der durch klassische Unter- suchungen das Gebiet der Metallammoniake erweitert und vertieft hat. Jörgensen zeigte, daß die Formeln mit Doppelmetallatomen unhaltbar sind, und ferner, daß nicht nur ein, sondern auch zwei Säurereste mit dem Metall- atom in direkter Bindung stehen können. Er konnte ferner zeigen, daß beim Austritt von einem Moleküle Ammoniak aus den ammoniakreichsten Verbindungen, welche immer sechs Moleküle Ammoniak auf ein Metall- atom enthalten, und in denen sich sämtliche Säurereste in lockerer Bindung befinden, ein, und beim Austritt von zwei Molekülen Ammoniak zwei Säurereste in direkte Bindung zum Metallatom treten. Hieraus schloß er, daß diese beiden Säurereste in den Hexamminsalzen der dreiwertigen Metalle nur durch Zwischenstellung je eines Ammoniakmoleküls vom Metallatom getrennt sind, woraus sich für die Hexamminsalze folgende Formel ergab:



In diesem Entwicklungsstadium befand sich die Konstitutionslehre der Metallammoniake, als ich mich mit diesen Verbindungen zu beschäftigen begann. Auf Grund des Verhaltens der Verbindungen erkannte ich, daß beim Austritt eines weiteren Ammoniakmoleküls auch der dritte Säurerest in direkte Bindung zum Metallatom gelangt. Das ist aber nur möglich, wenn auch dieser Säurerest in den Hexamminsalzen nur durch ein Ammoniakmolekül vom Metallatom getrennt ist. Ferner fand ich, daß auch die anderen Ammoniakmoleküle durch Säureradikale, die in direkte Bindung zum Metallatom treten, ersetzt werden können. Daraus ergab sich die Folgerung, daß die Ammoniakmoleküle überhaupt nicht kettenförmig aneinander gelagert sein können, sondern sämtlich mit dem Metallatom in direkter Bindung stehen müssen. Für die Hexamminmetallsalze mußte infolgedessen folgende Konstitutionsformel abgeleitet werden:



und für die daraus durch Ammoniakverlust entstehenden Verbindungen die folgenden:



Daß anderen Metallammoniakten, z. B. den Platinammoniakten, Chromiakten usw., analoge Konstitutionsformeln zukommen müssen, zeigte ihr chemisches Verhalten.

Die verschiedene Funktion der Säurereste in den besprochenen Verbindungen konnte im Sinne der von Ihrem berühmten Mitglied Herrn Prof. Arrhenius aufgestellten elektrolytischen Dissoziationstheorie auch in der Weise interpretiert werden, daß die in direkter Bindung mit dem

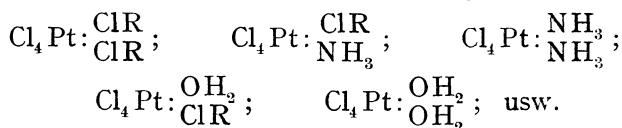
Metallatom stehenden Säurereste in Lösung nicht abdissoziieren, während die vom Metallatom nicht direkt geketteten als selbständige Ionen auftreten. Es mußte deshalb möglich sein, auf physikalisch-chemischem Wege, durch Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit, die abgeleiteten Schlußfolgerungen experimentell zu prüfen. Das Resultat der gemeinschaftlich mit meinem Freunde A. Miolati durchgeführten Untersuchung bestätigte die Folgerung in vollem Umfange, denn es wurde gefunden, daß die Verbindungen, von denen angenommen wurde, daß sie sämtliche Säurereste in direkter Bindung mit dem Metallatom enthalten, elektrolytisch so wenig dissoziiert sind, daß sie sich nahezu als Nichtleiter verhalten. Dieses wichtige Ergebnis ist dann später durch eine gemeinschaftlich mit Ch. Herty durchgeführte Untersuchung noch einmal bestätigt worden. Damit war die sichere experimentelle Grundlage gewonnen, auf der das neue Lehrgebäude von der Konstitution der anorganischen Verbindungen errichtet werden konnte. Der neu gewonnene theoretische Gesichtspunkt, der als leitendes Motiv für die Beurteilung der Konstitution zu berücksichtigen war, läßt sich folgendermaßen zusammenfassen.

Die Elementaratome haben auch dann, wenn sie im Sinne der älteren Valenzlehre gesättigt sind, immer noch genügend chemische Affinität zur Verfügung, um andere, scheinbar ebenfalls gesättigte Atome und Atomgruppen zu binden, und zwar unter Erzeugung ganz bestimmter Atombindungen. Dieser Satz ist heute auf Grund der Untersuchung einer sehr großen Anzahl von Molekülverbindungen, welche man jetzt als Komplexverbindungen bezeichnet, in so reichem Maße experimentell begründet, daß wir ihn als Ausgangspunkt unserer weiteren Entwicklungen wählen dürfen.

Eine erste Frage, die wir zu beantworten haben, ist die nach der Zahl der Atome, welche in direkter Bindung mit einem als Zentrum eines komplexen Moleküls wirken-

den Atoms stehen können. Es hat sich gezeigt, daß diese Zahl, die maximale Koordinationszahl genannt worden ist, von der Natur der Elementaratome, welche miteinander verbunden sind, bestimmt wird. Bis jetzt hat man die maximalen Koordinationszahlen vier, sechs und acht beobachtet, was den theoretisch möglichen symmetrischen Gruppierungen einer entsprechenden Anzahl von Punkten um ein Zentrum entspricht, wenn die benachbarten Punkte gleiche Entfernung haben. Doch ist zu bemerken, daß die Zusammensetzung der komplexen chemischen Verbindungen nicht immer der maximalen Koordinationszahl des Zentralatoms entsprechen muß, denn es gibt koordinativ ungesättigte Atome, genau wie es valenzchemisch ungesättigte gibt.

In der anorganischen Chemie spielt die Koordinationszahl sechs eine vorherrschende Rolle, was im Vorwiegen von Komplexverbindungen mit komplexen Radikalen ( $\text{MeA}_6$ ) zum Ausdruck gelangt. Wenn wir irgend eine binäre Verbindung, deren Zentralatom die Koordinationszahl sechs hat, betrachten, so ist deshalb zu erwarten, daß sie die Fähigkeit haben wird, neue Komponenten zu addieren, bis der Koordinationszahl sechs des Zentralatoms genügt wird. Das Experiment hat diese Folgerung bestätigt. Als einfaches Beispiel sei Platintetrachlorid gewählt. Es bildet z. B. folgende Additionsverbindungen:



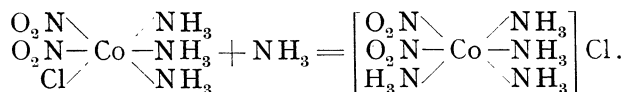
deren Konstitutionsformeln durch eingehende Untersuchungen sichergestellt werden konnten. Die Formeln zeigen, daß sich die früher als Doppelsalze zusammengefaßten Verbindungen, ferner die Metallammoniake und die Hydrate in konstitutioneller Beziehung vollständig entsprechen, und daß Zwischentypen bestehen, die sowohl der einen als der anderen Gruppe angehören. Ich



habe diese konstitutionellen Beziehungen durch den Nachweis gegenseitiger Übergänge der Verbindungen in zahlreichen Fällen bestätigen können.

Alle Verbindungen, welche sich wie die soeben erwähnten Derivate des Platinchlorids durch einfache Addition bilden, faßt man heute als Anlagerungsverbindungen zusammen. Sie stellen eine der Hauptgruppen der Verbindungen höherer Ordnung dar. Es würde zu weit führen, auch nur versuchen zu wollen, Ihnen zu zeigen, wie umfangreich die experimentellen Tatsachen sind, welche sich auf Grund der entwickelten Vorstellung haben theoretisch einheitlich zusammenfassen lassen. Zur allgemeinen Orientierung sei nur hinzugefügt, daß sich das Verhalten des Platinchlorids in ganz gleicher Weise bei den verschiedensten Verbindungen erster Ordnung wiederfindet.

Den Anlagerungsverbindungen stellt sich eine zweite Gruppe von Verbindungen höherer Ordnung an die Seite, nämlich die Einlagerungsverbindungen. Diese entstehen, wenn infolge der Aufnahme einer neuen Komponente die Säurereste einer Verbindung aus der direkten Bindung mit dem Metallatom verdrängt werden. Als Beispiel diene das folgende:

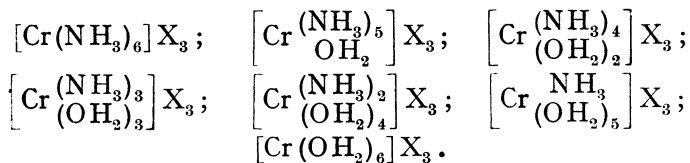


Dabei ändert sich die Funktion des Säurerestes vollständig, denn er wirkt nach der Addition von Ammoniak als ionogene Gruppe, während er vorher nichtionogen gebunden war. Dies veranlaßt uns anzunehmen, daß sich der Säurerest nach dem Additionsprozeß in einer zweiten Bindungssphäre befindet, in der er zur Ionenbildung befähigt ist. Mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit konnten wir in einer ganzen Reihe von Fällen den Vorgang der Einlagerung messend verfolgen und damit auch für die Beurteilung der Bildung solcher Einlagerungsverbindungen sichere experimentelle Grundlagen schaffen. Der Additions-

vorgang unter Funktionswechsel der Säurereste kann so oft erfolgen, bis sich sämtliche Säurereste in ionogener Bindung befinden. Man gelangt dann zu den Grenztypen der Einlagerungsverbindungen, zu denen bei den Metallammoniakern die Hexamminsalze gehören, von deren Betrachtung wir ausgegangen sind. Ein solches Hexamminsalz haben wir uns somit vorzustellen als ein Metallatom, an welches in erster Sphäre sechs Ammoniakmoleküle oder Aminmoleküle durch Vermittlung des Stickstoffs gekettet sind, während sich die Säuregruppen in einer zweiten Sphäre befinden. In der Formel drücken wir dies folgendermaßen aus:

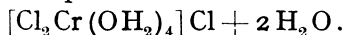


In den Metallammoniakern können Ammoniakmoleküle durch Wassermoleküle ersetzt werden, und das Wasser spielt in diesen Verbindungen dieselbe Rolle wie das Ammoniak. Dem Beweis dieses Satzes habe ich, weil er von fundamentaler Wichtigkeit ist, eine große Reihe von Arbeiten gewidmet. Wir dürfen ihn heute als bewiesen betrachten, denn wir kennen jetzt fast lückenlose Übergangsreihen zwischen den Metallammoniakern und den Verbindungen der Metallsalze mit Wasser, welche letzteren nichts anderes als die Hydrate der Metallsalze sind. Eine solche Übergangsreihe, in der nur noch ein Glied fehlt, ist z. B. bei den Salzen des dreiwertigen Chroms bekannt:



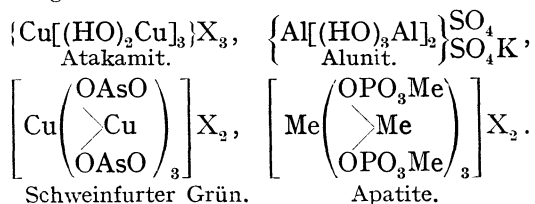
Da das Wasser in den Hydraten somit dieselbe Rolle spielt wie das Ammoniak in den Metallammoniakern, so ist zu erwarten, daß beim Austritt von Wasser aus den Hydraten einzelne der zur Verbindung gehörigen Säurereste ebenfalls einen Funktionswechsel erleiden werden.

Auch diese Folgerung konnte durch das Experiment bestätigt werden, und bei dieser Gelegenheit ist auch die Ursache der Verschiedenheit von blauem und grünem Chromchloridhexahydrat erkannt worden. Es konnte gezeigt werden, daß das blaue Chromchlorid normales Hexaquo-chromchlorid ist, während das grüne folgender Konstitutionsformel entspricht:

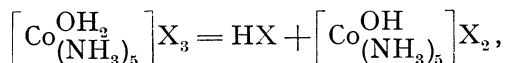


Die Isomerie beruht somit auf einer verschiedenen Bindungsweise des Hydratwassers, und diese Art der Isomerie ist deshalb als „Hydratisomerie“ bezeichnet worden.

Die Erkenntnis der Natur der Hydrate der Metallsalze ist von großer Wichtigkeit geworden. Durch den Nachweis, daß die Wassermoleküle in den Hydraten sich durch substituierte Wassermoleküle, als welche auch Metallhydroxyde  $\text{Me} \begin{matrix} \text{OH} \\ \cdot \\ \text{OH} \end{matrix}$  und Metallsauerstoffsalze aufgefaßt werden können, ersetzen lassen, wurde es möglich, das Gebiet der sogenannten mehrkernigen Verbindungen zu erschließen. Eine große Klasse dieser Verbindungen, in denen Metallatome durch den Sauerstoff von Radikalen wie OH, OAc usw. nichtionogen miteinander verkettet sind, hat in der anorganischen und in der Mineralchemie eine recht große Bedeutung. Die Konstitution von basischen Salzen wie Atakamit, Langit, Alunit usw. und diejenige der Gruppe des Schweinfurter Grüns, der Apatite usw. wurden klargelegt und harmonieren in schönster Weise mit den Konstitutionsbildern der einfacheren Verbindungen, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:



Aber auch das Studium der Aquoammoniakmetallsalze hat zu wichtigen Ergebnissen geführt. Die Eigenschaft dieser Verbindungen, sauer zu reagieren, und ihre Fähigkeit, in sogenannte Hydroxoverbindungen überzugehen, wie z. B.



hat neues Licht auf den Vorgang der Hydrolyse, ferner auf die Natur der Basen und auf den Vorgang der Salzbildung geworfen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß diese Hydroxoverbindungen, je nach der Natur der Zentralatome und der mit diesen verbundenen Gruppen, ganz verschiedenen Charakter aufweisen können. Sie können die ganze Stufenleiter vom ganz neutralen bis zum stark basischen Charakter zeigen, und dies wird dadurch bedingt, daß die an das Metallatom geketteten Hydroxylgruppen geringere oder größere Tendenz haben, die in kleinem Betrage im Wasser enthaltenen Wasserstoffionen zu ketten. Je größer diese Tendenz ist, um so stärkere Basen sind die Hydroxoverbindungen. Auf dieser Grundlage gelangen wir zu einer neuen Definition für die Basen, dahingehend, daß die Basen Verbindungen sind, welche die Fähigkeit besitzen, die Wasserstoffionen des Wassers zu ketten und dadurch das Gleichgewicht zwischen dem Wasser und seinen Ionen durch Aufnahme von Wasserstoffionen zu stören, was eine Vergrößerung der Hydroxylionenkonzentration zur Folge hat. Die Hydrolyse beruht auf einer teilweisen Spaltung der Aquosalze in Hydroxoverbindungen und Säuren, und die Salzbildung auf der Entstehung von Aquosalzen durch Addition von Säuren an Hydroxoverbindungen. Auch für die Beurteilung der Konstitution der Oxoniumsalze liefert die Kenntnis des Verhaltens der Aquosalze die theoretische Grundlage.

Nachdem im vorhergehenden einige der Hauptgebiete skizziert worden sind, auf denen die Koordinationstheorie mit ordnender Hand eingegriffen und System in die fast

unübersehbare Mannigfaltigkeit der im Laufe der Zeit angesammelten Verbindungen höherer Ordnung gebracht hat, mag noch mit einigen Worten auf die Affinitätswirkungen eingegangen werden, welche die Bildung dieser Verbindungen veranlassen. Ich habe diese Affinitätswirkungen Nebenvalenzen genannt, zur Unterscheidung von den als Hauptvalenzen bezeichneten Affinitätswirkungen, welche die Entstehung der Verbindungen erster Ordnung bedingen. Trotz der Reichhaltigkeit des experimentellen Materials ist es auch heute noch nicht möglich, in vollkommen scharfer Weise den Unterschied zu charakterisieren, der zwischen den beiden Valenzarten besteht. Die neuesten Untersuchungen haben aber gezeigt, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen nicht besteht und daß beide Valenzarten für den Zusammenhalt der Atome in den Molekülen vollständig gleiche Bedeutung haben. Es bleibt somit nur die Möglichkeit eines graduellen Unterschieds bestehen. Diesen graduellen Unterschied erblicke ich darin, daß der wechselnde Affinitätsbetrag, welcher einer Hauptvalenz entspricht, so groß ist, daß er genügt, um ein Elektron zu kettten, während der Affinitätsbetrag einer Nebenvalenz dafür zu klein ist. Die Folge davon ist, daß die durch Hauptvalenzen zwischen Atomen bewirkten Vorgänge von elektrischen Erscheinungen begleitet sein können, während dies bei den durch Nebenvalenzen veranlaßten nicht der Fall ist.

Bis jetzt haben wir bei der Betrachtung der Koordinationsverbindungen nur die Affinitätsbeziehungen zwischen den zum Atomverband gehörigen Atomen berücksichtigt, die gegenseitigen Stellungen dieser Atome in den Molekülen aber unberücksichtigt gelassen. Es handelt sich somit nun um die Frage, in welcher Weise die sechs Gruppen, welche in den komplexen Radikalen  $\text{MeA}_6$  mit dem Zentralatom verbunden sind, um dieses Atom räumlich gelagert sind. Diese Frage kann durch experimentelle Prüfung der aus den verschiedenen Gruppierungsmöglichkeiten in bezug

auf das Auftreten von Isomerieerscheinungen sich ergebenden Folgerungen beantwortet werden. Daß die Lagerung der sechs Gruppen um das Zentralatom eine symmetrische sein muß, wird experimentell dadurch wahrscheinlich gemacht, daß es trotz vieler Versuche niemals möglich war, bei Verbindungen mit komplexen Radikalen:  $\left[ \text{Me}_{\text{B}}^{\text{A}_6} \right]$ , Isomerieerscheinungen aufzufinden. Von symmetrischen Lagerungen können nun folgende in Betracht kommen: 1. die ebene, 2. die prismatische und 3. die oktaedrische (Fig. 1). Die ebene und prismatische Lagerung verlangen

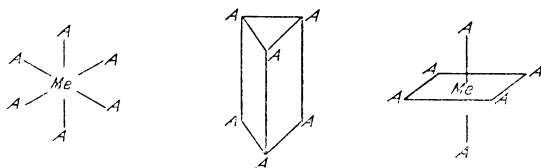


Fig. 1.

für Verbindungen mit komplexen Radikalen:  $\left[ \text{Me}_{\text{A}_1}^{\text{B}_2} \right]$ , das Auftreten von drei isomeren Formen, während die oktaedrische Lagerung nur die Existenz von zwei isomeren Verbindungen dieser Art voraussieht (Fig. 2). Letztere Isomeren sind dadurch charakterisiert, daß die eine Form die beiden Gruppen B in zwei benachbarten Stellen der oktaedrischen Lagerung enthält, während die zweite sie in entfernteren Stellen (Diagonalstellung) enthält.

Die experimentellen Untersuchungen haben nun ergeben, daß Verbindungen mit komplexen Radikalen:  $\left[ \text{Me}_{\text{A}_4}^{\text{B}_2} \right]$ , in der Tat in zwei isomeren Formen auftreten, während die Existenz von drei isomeren Formen in keinem Falle nachgewiesen werden konnte. Die Aufklärung dieser Isomerieerscheinungen, die zuerst in der Platinreihe und dann in der Kobaltreihe beobachtet worden sind, hat mich lange

Jahre beschäftigt, und es mußten sehr viele Verbindungen dargestellt werden, um das Material zu erhalten, an dem die theoretischen Folgerungen geprüft werden konnten. Ohne dieses ausgedehnte Material an Verbindungen wäre es ganz unmöglich gewesen, einen Einblick in die Lageungsverhältnisse der Atome in diesen Molekülen zu gewinnen. Heute kennt man beim Kobalt über zwanzig

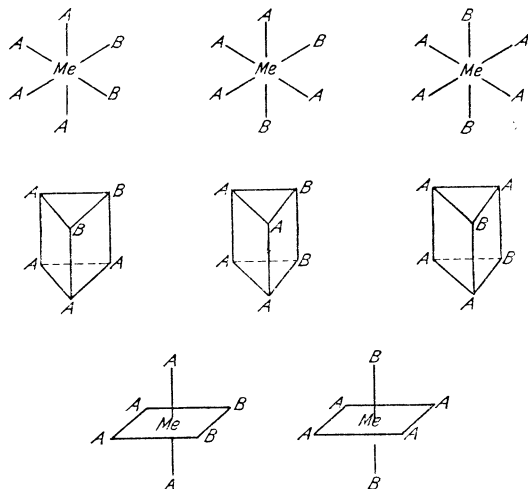
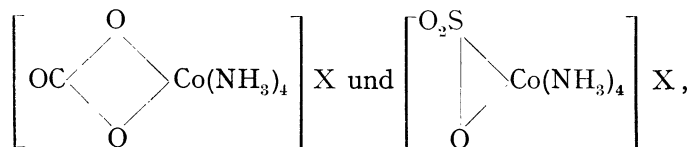


Fig. 2.

verschiedene Verbindungsreihen, welche die erwähnte Isomerie aufweisen, und auch beim Chrom sind durch P. Pfeiffer ganz gleiche Isomerieerscheinungen nachgewiesen worden. Die Unterschiede in den Eigenschaften der Isomeren sind so groß, daß man die Isomeren häufig schon äußerlich voneinander unterscheiden kann. Besonders charakteristisch verschieden sind z. B. die Dichlorverbindungen:  $[\text{Cl}_2\text{MeA}_4]\text{X}$ , welche sich sowohl in der Kobaltreihe als auch in der Chromreihe dadurch voneinander unterscheiden, daß die einen Isomeren grün, die andern violett sind. Längere Zeit konnten aber solche Isomeren hauptsächlich nur bei Verbindungen, welche Amine, z. B.

Äthylendiamin enthalten, nachgewiesen werden, und mit einigem Scheine der Berechtigung wurde deshalb behauptet, daß der Kohlenstoff für das Auftreten der Isomerieerscheinungen von Wichtigkeit sei. Ich habe aber dann zeigen können, daß auch die einfachsten Verbindungen, die Dichloro-tetramminkobaltisalze:  $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ , diese Isomerie zeigen, wodurch jede andere Erklärungsmöglichkeit als die durch die räumlich verschiedene Anordnung der Gruppen gebotene, ausgeschaltet wurde.

Auch die Konfigurationszuweisung, d. h. die Feststellung, in welchen Isomeren sich die beiden Gruppen B in cis-Stellung und in welchen sie sich in trans-Stellung befinden, konnte durchgeführt werden. Hierbei wurde von der Überlegung ausgegangen, die auch in der organischen Chemie für die Konfigurationsbestimmung von cis- und trans-Isomeren dient, daß in cis-Stellung befindliche Gruppen zum Ringschluß geeignet sind, während dies bei trans-Formen nicht der Fall ist. Es zeigte sich, daß man aus Verbindungen, welche an Stelle der beiden Gruppen B eine Gruppe enthalten, welche zwei Koordinationsstellen besetzt, z. B. die Carbonato-, Sulfitogruppe usw.:



beim Ersatz dieser Gruppen durch Chlor, Brom usw. stets zu Verbindungen der Violeoreihen gelangt, trotzdem diese in der Regel die unter den Reaktionsbedingungen unbeständigeren sind und deshalb, wenn sie längere Zeit diesen Reaktionsbedingungen unterworfen bleiben, in die stabileren grünen trans-Verbindungen übergehen.

Bei der Darstellung von Metallammoniaken, welche in cis- und trans-Formen auftreten, aus anderen raumisomeren Metallammoniaken durch Substitutionsreaktionen, d. h. durch Reaktionen, bei denen bestimmte Gruppen durch



andere ersetzt werden, wurde festgestellt, daß dabei häufig Umlagerungen eintreten, indem aus cis-Verbindungen trans-Formen und aus trans-Isomeren cis-Verbindungen entstehen. Es kann dies allgemein dahin zusammengefaßt werden, daß bei Substitutionsprozessen häufig ein Stellungswechsel eintritt, so daß die substituierende Gruppe nicht an diejenige Stelle des Moleküls tritt, an der sich die infolge der Substitution verdrängte befand. Diese Beobachtungen haben zu einer neuen Auffassung vom Verlauf der Substitutionsvorgänge geführt. Der Eintritt eines Substituenten erfolgt infolge der anziehenden Affinitätswirkung des Zentralatoms, und die Stelle, welche der eintretende Substituent im neuen Atomverband aufsucht, ist ganz unabhängig von der Bindestelle der beim Substitutionsvorgang austretenden Atomgruppe. Diese zur Erklärung des Stellungswechsels beim Umsatz von raumisomeren anorganischen Verbindungen unumgänglich notwendige Vorstellung hat zu einer Erklärung der merkwürdigen Vorgänge geführt, welche sich bei den sogenannten Waldenschen Umkehrungen, d. h. bei den gegenseitigen Umwandlungen von spiegelbildisomeren Kohlenstoffverbindungen ineinander abspielen. Bei der Übertragung der für die Substitutionsvorgänge bei anorganischen Verbindungen gewonnenen Vorstellungen auf die Verhältnisse bei den Kohlenstoffverbindungen kann man nämlich ohne jede weitere Hilshypothese und in einfacher Weise klarlegen, warum bei Substitutionsvorgängen entweder die räumlich in gleichem Sinne gebauten Moleküle oder ihre Spiegelbildformen entstehen können.

Die oktaedrische Verteilung der sechs Gruppen um das Zentralatom führt auch für Verbindungen mit komplexen Radikalen:  $\left[ \text{Co} \begin{matrix} \text{A}_3 \\ \text{B}_3 \end{matrix} \right]$ , zur Folgerung, daß solche Verbindungen in zwei stereoisomeren Formen auftreten müssen, je nachdem die drei Gruppen B in einer Fläche oder in einer Schnittebene gelagert sind. (Fig. 3.) Auch diese Folgerung

konnte neuerdings bestätigt werden. So besteht z. B. die Verbindung:  $\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{C}_3\text{O}_4 \\ \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \end{array} \right]$  in zwei isomeren Formen, einer indigoblauen und einer violetten.

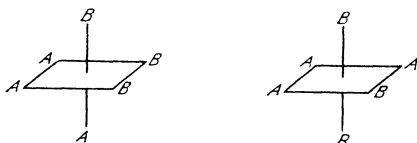
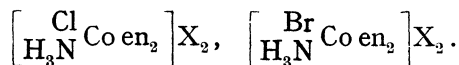


Fig. 3.

In bezug auf die Erscheinungen der sogenannten geometrischen Raumisomerie haben sich somit alle Folgerungen der Theorie in so vollkommener Weise bestätigen lassen,

daß an der Richtigkeit derselben nicht mehr gezweifelt werden kann.

Das Oktaederschema läßt neben den bis jetzt besprochenen Isomerieerscheinungen noch andere voraussehen. Wenn nämlich die mit dem Zentrumatom verbundenen sechs Gruppen nicht alle identisch sind, so können Molekülkonfigurationen abgeleitet werden, welche mit ihren Spiegelbildern nicht deckbar sind. Von den solchen Molekülkonfigurationen entsprechenden Verbindungen durfte deshalb erwartet werden, daß sie in optisch aktiven Spiegelbildisomeren auftreten würden. Ich will mich hier darauf beschränken, einige Fälle, die durch die experimentelle Untersuchung bestätigt worden sind, kurz zu erläutern. Denkt man sich vier der Stellen in der oktaedrischen Anordnung durch zwei koordinativ zweiwertige Gruppen in der Weise besetzt, daß die beiden noch freibleibenden Stellen benachbart sind, und besetzt man diese Stellen durch zwei Gruppen A und B, so sind zwei räumliche Konstruktionen möglich, die im Verhältnis von zwei nicht deckbaren Spiegelbildformen zu einander stehen. (Fig. 4). Verbindungen, die den gestellten Bedingungen entsprechen, sind z. B. die folgenden:



Wir haben deshalb versucht, solche Verbindungen in optisch-aktive Spiegelbildisomere zu zerlegen. Dies ist in der Tat in zahlreichen Fällen möglich gewesen. Die Stabilität der aktiven Formen ist nicht, wie ich zuerst befürchtet hatte, klein, sondern die aktiven Verbindungen sind z. T. unbeschränkt haltbar und viele sind auch in wäßriger Lösung sehr beständig.

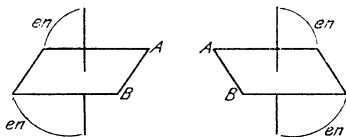


Fig. 4.

Bei den soeben besprochenen Verbindungen kann man im Molekülbau ein dem asymmetrischen Kohlenstoffatom ähnlich gebautes asymmetrisches Kobaltatom auffinden. Dies ist aber bei Verbindungen mit komplexen Radikalen:  $[en_2CoA_2]$ , mit zwei Gruppen A in Nachbarstellung zueinander, nicht mehr der Fall. Trotzdem sind auch in diesem Falle Bild und Spiegelbild nicht deckbar. (Fig. 5.)

Es war deshalb von großem Interesse, festzustellen, ob auch bei Verbindungen dieser Art noch optische Isomerie auftreten kann. Das Experiment hat dies bestätigt. Sowohl beim Kobalt als auch beim Chrom konnten die cis-Dichloro-diaethylen-diaminverbindungen, denen folgende Konstitutionsformeln zukommen:

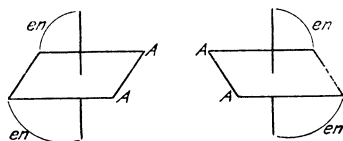
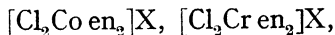


Fig. 5.



in die Spiegelbildisomeren gespalten werden. Ferner konnten die cis-Dinitro-diaethylendiaminkobaltisalze und die cis-Diammin-diaethylendiaminkobaltisalze in die aktiven Formen zerlegt werden, und auch die aktiven Carbonato- und Oxalo-diaethylendiaminkobaltisalze sind erhalten worden. In Übereinstimmung mit der Theorie ist es aber bis jetzt in keinem Falle möglich gewesen, die ent-

sprechenden trans-Formen in aktive Komponenten zu zerlegen, trotzdem wir uns eifrig bemüht haben, dies zu erreichen. Wir haben somit für diese Verbindungen Verhältnisse im Bau der Moleküle aufgefunden, wie sie Pasteur seinerzeit für den Bau sämtlicher Moleküle glaubte annehmen zu dürfen, nämlich, daß die Moleküle in einer symmetrisch gebauten und zwei unsymmetrisch gebauten Formen bestehen, welche letzteren sich wie Bild und Spiegelbild verhalten, die nicht deckbar sind.

Denken wir uns im Oktaederschema die sechs Stellen durch drei koordinativ zweiwertige Gruppen, z. B. Aethylen-diamin, besetzt, so erhalten wir eine Konstruktion, welche ebenfalls mit ihrem Spiegelbild nicht deckbar ist, trotzdem alle sechs Stellen durch chemisch übereinstimmende Gruppen besetzt sind. (Fig. 6.) In diesem Fall ist also die asymmetrische Ausbildung der Moleküle nur durch

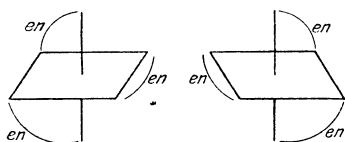
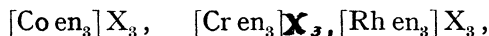


Fig. 6.

die räumliche Anordnung der Gruppen bedingt und ganz unabhängig von der Natur der verbundenen Gruppen. Es erschien deshalb für unsere Vorstellungen vom Zustandekommen

der optischen Aktivität chemischer Moleküle besonders wichtig, festzustellen, ob auch ein solcher asymmetrischer Molekülbau zur optischen Aktivität führt. Dies ist in der Tat der Fall. Bei vier verschiedenen Metallen ist es möglich gewesen, Verbindungen dieser Art in optische Isomere zu zerlegen, nämlich beim Kobalt, Chrom, Rhodium und Eisen. Bei den drei ersten Metallen konnten die Triäthylen-diaminverbindungen:

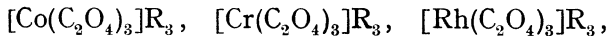


beim Eisen die Tri- $\alpha$ -dipyridylverbindungen:



in optisch aktiver Form erhalten werden.

In neuester Zeit sind wir dazu übergegangen, andere ähnlich gebaute Verbindungen aufzusuchen. Dabei haben wir die Metalltrioxalsäuren, Verbindungen, die folgenden Formeln entsprechen:



in aktive Formen zerlegen und damit ihre Konstitution eindeutig bestimmen können.

Damit eröffnen sich Aussichten für die Bearbeitung neuer Gebiete der anorganischen Chemie, die vielversprechend sind. Möge es mir vergönnt sein, das Vertrauen, welches mir die Schwedische Akademie der Wissenschaften durch Verleihung des Nobelpreises entgegengebracht hat, durch weiteres Vordringen auf dem Gebiete der anorganischen Konstitutionsforschung zu rechtfertigen. Ihnen, hochverehrte Anwesende, möchte ich zum Schluß meinen besten Dank ausdrücken für das Wohlwollen und die Aufmerksamkeit, welche Sie meinen Ausführungen entgegengebracht haben.