

Zeitschrift: Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 57 (1967-1968)

Heft: 3: Rapport annuel = Jahresbericht

Artikel: Anorganische Chemie : Renaissance einer Wissenschaft

Autor: Schumacher, Ernst

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-308436>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 14.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Corollar 1: (Spezialfall des Brouwerschen Dimensionssatzes) *Es gibt keine eindeutige stetige Abbildung einer 3-dimensionalen Kugel in die Ebene* (natürlich kann man in dieser Aussage 3-dimensionale Kugeln durch offene Mengen im \mathbb{R}^3 ersetzen).

Der Beweis ergibt sich unmittelbar aus dem Satz vom Fußball, nach welchem nicht einmal eine stetige eineindeutige Abbildung des Randes einer Vollkugel in die Ebene existiert.

Corollar 2: *Sei $f: S^2 \rightarrow S^2$ eine stetige Selbstabbildung der Kugeloberfläche, dann gibt es einen Punkt (x_0, y_0, z_0) auf S^2 mit $f(x_0, y_0, z_0) = (x_0, y_0, z_0)$ oder $f(x_0, y_0, z_0) = (-x_0, -y_0, -z_0)$.*

Der Beweis läßt sich mit Hilfe des Satzes vom Igel führen. Wenn die Behauptung des Satzes nicht stimmt, d. h. wenn $f(x, y, z) \neq \pm(x, y, z)$ für alle (x, y, z) aus S^2 ist, dann könnte man nämlich wie folgt ein stetiges Vektorfeld T ohne Nullstellen auf S^2 konstruieren, was nach dem Satz vom Igel natürlich nicht existieren darf. Man zerlege einfach für jeden Punkt (x, y, z) von S^2 den dort angehefteten Vektor $f(x, y, z) - (x, y, z)$ in zwei zueinander orthogonale Komponenten, wobei die eine in der Tangentialebene an S^2 im Punkte (x, y, z) liegt, während die zweite dazu senkrecht steht. Die tangentiellen Komponenten $T(x, y, z)$ der Vektoren $f(x, y, z) - (x, y, z)$ müßten ein stetiges Vektorfeld ohne Nullstellen auf S^2 bilden.

Anorganische Chemie – Renaissance einer Wissenschaft

VON ERNST SCHUMACHER, CIBA Photochemie AG, Marly

Einheit der modernen Chemie

Wer sich heute in Forschung und Lehre der Anorganischen Chemie verschreibt, steht inmitten einer weltweiten Entwicklung seiner Wissenschaft, zu der keine frühere Epoche an Spannung und Ausblick taugliche Vergleiche bietet. Man spricht von der Renaissance unseres Gebietes und blickt dabei auf die erste Hälfte des letzten Jahrhunderts zurück. Damals löste sich die Chemie aus den Fesseln steriler Spekulation und begann das Zeitalter des quantitativen Experiments. Die Analyse der Mineralien – der anorganischen Naturstoffe –, das Aufspüren und Erkennen neuer Elemente und die Entdeckung der grundlegenden Gesetze der Atom-Verbands-Bildung waren Substanz und Auftrag einer wenige Jahrzehnte blühenden Disziplin. Viele dieser Fragestellungen schienen jedoch bald an die Grenze der methodischen Hilfsmittel zu stoßen, während die organische Schwesterwissenschaft mit dem gleichen Arsenal beispiellose Triumphe feiern konnte und damit ohne grundsätzliche Änderungen während hundert Jahren bis in unsere Zeit fast die gesamte Frucht chemischen Bemühens erntete. Aus dem proteusartigen Kohlenstoffatom bauten Heerscharen von Forschern,

Kärnern und Adlaten mit bescheidenem Werkzeug eine unvorstellbar große Zahl stofflicher Individuen immer weiterer Varianten auf. Eine bedeutende Industrie der Farbstoffe, Heilmittel und Kunststoffe entstand daraus, schöpfte reichen Gewinn und fachte ihrerseits mit mächtigem Atem zu intensiverem Forschen an. Die chemische Symbolik entwickelte sich in dieser Zeit zu differenzierten Ausdrucksmöglichkeiten und gab zusammen mit den einfachen, ihr zugrunde liegenden Molekelmodellen für die organische Forschung den Rahmen zu einem System des Erkannten und zur Voraussage neuer Entdeckungen. Merkwürdigerweise half dieser Rahmen der Anorganischen Chemie kaum weiter; ja die naheliegende, aber zu schematische Übertragung der organischen Molekelvorstellung auf Erkenntnisse der Chemie der höheren Elemente und der festen Stoffe ist sogar für die späte Renaissance unseres Gebietes mitbestimmend geworden. Das großartige Lebenswerk Alfred Werners, das anfangs dieses Jahrhunderts im Zürcher Universitätsinstitut entstand, zeugt von einem hartnäckigen Ringen um die Loslösung von diesen Vorstellungen.

Die Befreiung von vielen erstarrten systematischen und theoretischen Vorurteilen ist erst in den letzten beiden Dezennien gelungen. Sie beflügelt uns heute und öffnet Forschungswege in unübersehbar viele Richtungen: Auf dem Boden einer der Physik und Chemie gemeinsamen Vorstellung vom Aufbau der Materie sind die unvereinbar scheinenden Gegensätze der Anorganischen und Organischen Chemie als Attribute primitiver Modelle verschwunden. Die moderne Chemie zeigt eine Einheit der wissenschaftlichen Sprache, die für jeden Studierenden zu einer beglückenden Erfahrung wird, wenn er einmal den Code begriffen hat. Er wird dann erkennen, daß die Chemie logisch und damit einfach geworden ist. Viele Begriffe aus einer früheren, primitiv-stofflichen Denkweise haben umfassenderen funktionellen Definitionen Platz gemacht. Diese sind häufig quantitativer Betrachtung, der Messung, zugänglich und finden Interpretationen durch zweckmäßige Modellvorstellungen auf der atomar-molekularen Ebene.

Einer Berichterstattung über chemische Ergebnisse stellt sich aber auch heute die folgende Schwierigkeit entgegen: Die praktische Arbeit des Chemikers bedient sich makroskopischer Methoden, geschieht im Reaktionskolben oder in der Vakuumapparatur. Sie ist einfach zu beschreiben und vielleicht spannend für den Betrachter. Das Resultat jedoch erfährt eine formel- und modellmäßige Interpretation auf der mikroskopischen Stufe der Atome und ihrer Wechselwirkungen beim Auf- und Abbau von Atomverbänden. Diese Kluft zwischen dem Handwerk und der Deutung seiner Verrichtungen gehört zum Erkenntnisprozeß in der Chemie. Das muß der Leser als unvermeidliches und ohne Einschränkung bewährtes Verfahren hinnehmen.

Physikalisch-mathematische Methoden

Aus der Fülle dieser «erwachsenen» Chemie unserer Zeit ist die Wiedergeburt anorganisch-chemischer Fragestellungen möglich geworden. In experimenteller Hinsicht ist ihnen gemeinsam, daß neben einer ungeheuren Verfeinerung der

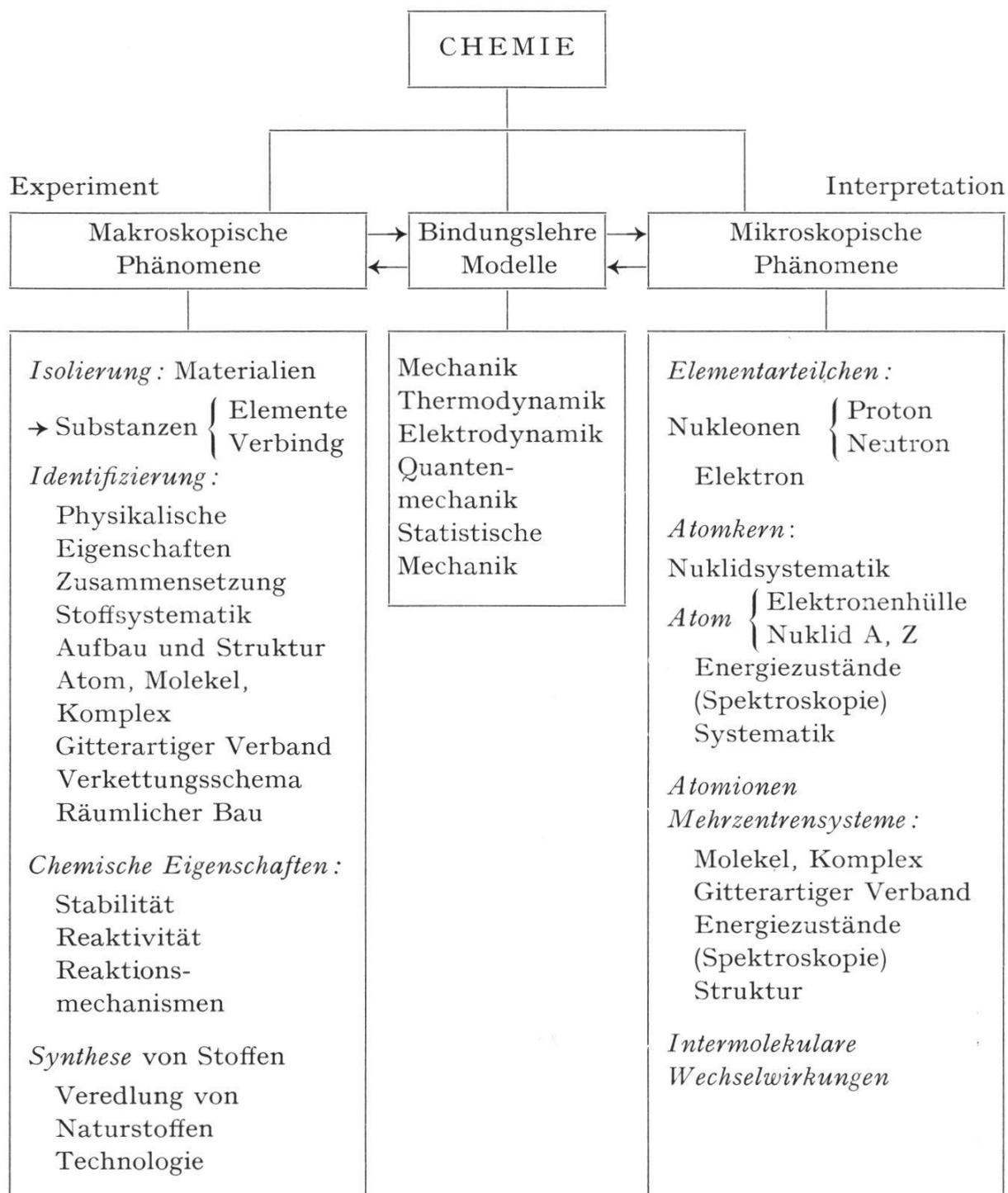
Synthese-Methoden das physikalische Meßinstrument als ein immer unentbehrlicheres Hilfsmittel ins chemische Laboratorium vorrückt. Dies ist eine logische Weiterentwicklung der Tat Lavoisiers. Damals war es die Waage, die eine wesentliche Strukturänderung im chemischen Denken verursachte; heute sind es Massenspektrometer, optische Spektrographen aller Wellenlängen, Röntgenstrahl-Beugungsapparate, kern-magnetische Resonanz-Spektrographen, Isotopenmethoden und unzählige weitere Geräte und Verfahren. Oft wird der Chemiker selber zum Instrumentenbauer und Elektroniker, um die seinen Problemen angepaßten Meßapparate zu konstruieren. Dieses physikalische Arsenal spiegelt das endgültig erworbene Vertrauen in die elektro-magnetische Natur der Materie wider. Komplementär zu den Meßmethoden stellt in theoretischen Belangen eine beispiellose Intensivierung der physikalisch-mathematischen Durchdringung chemischer Zusammenhänge das eigentliche Ereignis der Nachkriegszeit dar. Alle Formen molekularer, metallischer, salzartiger und anderer fester Atomverbände erhalten ihre Bestandfähigkeit aus der Wechselwirkung von Atomkernen mit der Elektronenwolke des Systems. Das chemisch wesentliche Attribut dieser Wechselwirkungen ist die längst bekannte elektrostatische Kraft zwischen positiven und negativen Ladungen, die allerdings im Rahmen der Quantenmechanik beschrieben werden muß. Aus dieser Theorie erhält man die dreidimensionale Dichteverteilung der Elektronen und die damit im mechanischen und thermodynamischen Gleichgewicht stehende räumliche Anordnung der Atomkerne (\rightarrow Struktur des Verbandes) sowie die Energiezustände des Systems. Während sogenannte «ab initio» Rechnungen (ohne Verwendung empirischer Ergebnisse) mit dem vollständigen Formalismus der Quantenmechanik erst bei relativ einfachen Molekeln vorliegen, so haben doch eine große Zahl von Näherungsmethoden, denen intuitive Modelle zugrunde liegen, wichtige Erkenntnisse geliefert. Die größten Erfolge sind die Theorien des Periodensystems der Atome, der π -Elektronensysteme, der festen Ionenverbände (einfache und komplexe Salze), der «kleinen» Molekeln und die Ligandfeldtheorie der Komplexe. Für die Anorganische Chemie ist in den dreißiger Jahren vor allem die Arbeit L. Paulings wichtig geworden. Meßmethoden und die weiterentwickelte Theorie entfalteten sich aber erst nach 1945. Beide zusammen bilden den Kern der heutigen Renaissance, die von außen unterstützt wird durch die wissenschaftlich-technologischen Erfordernisse z. B. der Atomenergie- und der Raketenprojekte, der Festkörperelektronik, Petrochemie und Metallurgie. Diese Gebiete sind auf gut ausgebildete Anorganiker angewiesen, welche noch vor kurzem nur an wenigen Hochschulen des Kontinents angemessen unterrichtet werden konnten, während in England, in den skandinavischen Ländern und in Nordamerika schon seit 10–15 Jahren glänzende Schulen für anorganische Chemie bestehen. Dort sind gute Anorganiker auch die bestbezahlten Chemiker der Industrie.

Lehre

Eine Renaissance ist auch immer eine stürmische Entwicklungsphase einer Wissenschaft: Zuerst werden die Lehrbücher, dann die Unterrichtsformen und

-programme obsolet. Von anfangs der fünfziger bis in die sechziger Jahre hinein gab es kein Lehrbuch der Anorganischen Chemie, das man den Studierenden empfehlen durfte. Nicht nur die Konzepte dieser Bücher waren völlig unbrauchbar geworden, sondern auch sachliche Einzelheiten stellten sich als überholt oder gar falsch heraus. 1962 schrieben F. Cotton und G. Wilkinson eine «Advanced Inorganic Chemistry», welche die Ergebnisse des seit 1945 exponentiell anwachsenden anorganischen Schrifttums (Halbwertszeit 7 Jahre!) zu verarbeiten sucht. Hier findet man die Ambiance der heutigen anorganischen Forschung aber kein Rezept, wie sie im Lehrprogramm zu praktizieren sei. Obwohl jährlich etwa 40 neue elementare (amerikanische) Textbücher erscheinen, so ist die Brücke zu einem vorgerückten Studium noch nicht überzeugend geschlagen worden – ein Mahnzeichen, daß auch eine dem heutigen Stand und der Entwicklungstendenz der chemischen Wissenschaften entsprechende Unterrichtsform nicht allgemein besteht. Sie kann nur durch eine Zusammenarbeit der organischen, anorganischen und physikalisch-chemischen Disziplinen und der Physik sinnvoll aufgebaut werden und müßte von der Frage ausgehen: Wie kann heute Chemie als Wissenschaft zweckmäßig gelehrt werden? Die Antwort fällt leicht, wenn man von ihren Kategorien ausgeht, Tab. 1. Die makroskopische Phänomenologie der Chemie beschreibt das den Sinnen zugängliche Sein und Werden der unzähligen Formen der Materie. Sie verfügt über ein ansehnliches und in neuester Zeit vor allem in der anorganischen Chemie einem raschen Wandel unterworfenen experimentelles Rüstzeug zur Synthese, Aufarbeitung, Isolierung und Reindarstellung von Stoffen. Sie verwendet Methoden zur Identifizierung von Stoffarten, die aus der klassischen Analytik herausgewachsen sind und heute ein fantastisches Arsenal mit unglaublichstem detektivischem Spürvermögen darstellen. So kann man beispielsweise mit der modernen Massenspektrometrie ein Element der seltenen Erden in einem kleinen Stück Meteorit nachweisen und auf 1 % genau seine Menge feststellen, auch wenn es sich nur um ein hundertbillionstel Gramm handelt; mit einem millionstel Gramm einer hochunstabilen Edelgasverbindung, $\text{Xe}(\text{OCOCF}_3)_2$, können die Molekelmaße auf ± 2 Millimasseneinheiten genau und aus der Fragmentierung unter Elektronenbeschuß die einzelnen Atomgruppen dieses Stoffes und die Energetik des Zusammenhalts ermittelt werden. Informationen über die Struktur anorganischer Molekeln und Komplexionen lassen sich aus den reinen Rotationsspektren, aus der Röntgen-, Elektronen-, Neutronenstrahlenbeugung und aus der Kernspinresonanzspektroskopie erhalten. Für die Stereochemie werden wie in der organischen Chemie Substitutionsexperimente, die Beobachtungen verschiedener Arten von dabei auftretenden Isomeren und von chiralem Verhalten (z. B. Rotationsdispersionsspektren) herangezogen. Ferner dienen Stereospezifitätseffekte – z. B. der berühmte trans-Effekt bei der Substitution an quadratischen oder oktaedrischen Komplexen – vor allem als kinetisch wirksame Faktoren zur Aufklärung von Feinheiten der Stereochemie. Ganz neue Gebiete der Phänomenologie, zu denen unten einige Beispiele folgen, sind in den letzten 5 Jahren erschlossen worden. Sie zeigen, daß die anorganische Chemie überhaupt erst systematisch mit dem Sammeln, Ordnen und Korrelieren der Phänomene begonnen hat. Ganz ähnlich steht es mit der anorganischen Technologie.

Tabelle 1



Viele dieser Gebiete sind nicht verständlich für den Studierenden der ersten Semester. Die in Mitteleuropa übliche Chemikerausbildung, die nach dem Werdegang der Chemie des letzten Jahrhunderts geprägt ist (Berzelius – Wöhler – Liebig) und anorganische Chemie an den Anfang stellt, hat die irrige Meinung entstehen lassen, daß dieser Zweig der Chemie einfach und unproblematisch sei, da er ja sonst im Sinne einer progressiven Didaktik nicht *vor* der organischen Chemie gelehrt würde. Heute haben sich beide Schwesterwissenschaften zu komplizierten Zusammenhängen hin entwickelt, wobei der Anorganiker meist

über noch wesentlich mehr theoretische Kenntnisse und über ein weiteres Spektrum chemischer Wechselwirkungen Bescheid wissen muß, um an der Front der wissenschaftlichen Probleme mitzuarbeiten: z. B. kommt ein heutiger Komplexchemiker ohne explizite quantenchemische Berechnungen und eine gute Ausbildung in Gruppentheorie nicht aus, um nur schon die Elektronenspektren seiner Verbindungsklassen zu interpretieren und zuzuordnen.

Betrachten wir die mikroskopischen Phänomene, welche die Physiker untersuchen, Tab. 1, so gibt es einen kontinuierlichen Übergang zu den Strukturen, welche die Chemiker interessieren. Man kann und muß heute Chemie mit den Werkzeugen des Physikers betreiben. So braucht z. B. der Anorganiker eine sehr gute Grundlage in Atomphysik, da er die Feinheiten der Atomspektren und der diesen zugeordneten Energiezustände z. B. der höheren Übergangselemente quantitativ verstehen muß. Er verwendet aber auch experimentelle Methoden der Kernphysik, etwa die von Rutherford zuerst eingesetzten Streuversuche. Mit Hilfe von Atom-, Ionen- und Molekularstrahlen und der Beobachtung von Winkelkorrelationen der Streuung dieser Teilchen aneinander, sind in den letzten Jahren zum ersten Mal in der Geschichte zuverlässige Einblicke in das Einzelereignis chemischer Reaktionen gelungen. So ist etwa die Elementarreaktion zwischen einem Natriumatom und einer Chlormolekel im Hochvakuum, die zu einer NaCl-Molekel und einem Chloratom führt, alles andere als trivial.

Die Verbindung zwischen der mikroskopischen Welt der Elementarteilchen des Physikers und der makroskopischen Phänomenologie des Chemikers (die ebenfalls in mikroskopischen Termen interpretiert wird) geschieht über die Bindungslehre oder Quantenchemie (s. Tab. 1). Obwohl die Theorie dazu heute schon sehr weit entwickelt ist, wie oben erwähnt, so ist eine Integration der chemischen mit der physikalischen Denkweise noch keineswegs vollzogen. Der Chemiker denkt in «Atomverbänden», d. h. er stellt sich vor, die Molekeln und Festkörper entstünden durch Verkettung von Atomen. Kohlenstoff in Diamant, Benzol oder Kohlendioxid erhält das gleiche Symbol C, aber man spricht von verschiedenen Bindungsverhältnissen in den drei «Verbindungen». Der Physiker würde höchstens die Identität des Atomkerns C in diesen Stoffen anerkennen aber bestreiten, daß man das als Einzentrensystem genau bekannte C-Atom in einem Vielzentrensystem, in dem C-Kerne vorkommen, wiederfinden könnte (Kerne als Zentren in die molekulare oder Festkörper-Elektronen«wolke» «eingebettet»). Damit hat er natürlich recht, und eigentlich meint es der Chemiker auch nicht genau so, wie es die Formeln angeben; denn die Anwesenheit vom «Element Kohlenstoff» in Diamant, Benzol und CO_2 wird ja nicht direkt sondern nur indirekt, nämlich z. B. durch die Identität des Verbrennungsgases aus Diamant oder eines der Verbrennungsgase aus Benzol mit CO_2 , also durch Stoffveränderung, bewiesen. Neben dieser chemisch-analytischen Beweisführung, die der makroskopischen Phänomenologie der Chemie angehört, einfach ausführbar ist und sich trotz ihrer Beschränkung und Anfechtbarkeit bewährt hat, sind heute Brücken zwischen den zwei Auffassungen entstanden. Die Kern- und Elektronenspinresonanzspektroskopien können an den Substanzen selbst zerstörungsfrei ein quantitatives Maß dafür gewinnen, wie weit etwa ein Xenon-Kern in der Elektronenhülle des Xenontetrafluorids eine andere elektronische Um-

gebung vorfindet als ein Xe-Kern im isolierten Xe-Atom. Das Resultat solcher Arbeiten zeigt, daß die «inneren» Elektronen schwererer Atome durch das chemische Bindungsgeschehen nur sehr wenig beeinflußt werden und sich die qualitative Vorstellung des Chemikers, nämlich die Unterscheidung in unbeeinflusste «Rumpf» – und wesentlich molekular (oder dem Festkörper) zuzuordnende «Valenz»elektronen, auch quantitativ als gute Näherung bewährt. Hierzu haben die Populationsanalyse nach Mulliken und die Ermittlung von Elektronendichtedifferenzkarten Atome (im Bindungsabstand) – Molekel sehr wesentlich beigetragen.

Das Sprichwort Lichtenbergs: «Wer nur ein guter Chemiker ist, der ist auch kein guter Chemiker» muß (falls es im wörtlichen Sinn verstanden wird) also ergänzt werden: Er muß mindestens auch noch ein guter Physiker sein. Und dazu ist nötig, daß er eine mathematische Ausbildung besitzt, die heute noch kaum von einer Universität Mitteleuropas geboten wird. Diese Aussagen sollen jedoch keineswegs bedeuten, daß die autochthonen Begriffsbildungen und Denkweisen der Chemie zugunsten derjenigen der Physik aufgegeben werden könnten und sollten. Dies wird auch nicht nahegelegt durch die moderne anorganische Chemie. Eine Schwierigkeit, die sich oft im Gespräch zwischen Chemiker und Physiker einstellt, rührt daher, daß dem in der klassischen Analysis geschulten Physiker die wesentlich gruppentheoretischen und topologischen Strukturen des Chemikers eher fremd sind. Aussagen über Verkettungsschemata der Atome in Verbindungen sind eindeutig verifizierbar bzw. falsifizierbar und damit exakt; es handelt sich um Zuordnungen von experimentellen «chemischen» Befunden zu bestimmten Operationen und Darstellungen der Graphentheorie und Symmetriegruppen, die mathematisch streng formulierbar aber nicht quantitativ sind.

Wir kommen somit zu den vier Elementen eines modernen chemischen Lehrprogramms für das Grundstudium (etwa 8 Semester):

- Quantenchemie: Atomphysik, Molekularphysik und Festkörperphysik (für den Anorganiker) mit besonderer Berücksichtigung der Theorie der Atomverbandsbildung und der dazu notwendigen Mathematik.
- Experimentelle Methoden der Chemie: Analytische Methoden, synthetische Methoden, Meßmethoden der Thermodynamik, Kinetik, Instrumentalanalytik
- Schulung in der Interpretation chemischer Befunde (chemische Schlußweisen; thermodynamische, kinetische und bindungstheoretische Interpretationen).
- Systematische Stoffkenntnis.

Die ersten drei Elemente sind für alle Disziplinen der Chemie weitgehend gleichartig. Erst das letzte erfordert später eine Spezialisierung. Heute leidet oft das Studium darunter, daß jede der Disziplinen auf ihre Bedürfnisse zugeschnittene Bestandteile der ersten drei Elemente darstellt ohne herauszuarbeiten, was allen gemeinsam ist. Dies erschwert auch den Kontakt unter Chemikern der Industrie, da der Anorganiker, Organiker, Analytiker, Physikochemiker und Chemieingenieur dieselben Sachverhalte z. T. mit ganz verschiedenen Begriffen darstellen und auch nur selten in der Lage sind, ihnen nützliche neue Einsichten aus der Nachbardisziplin zu erkennen und aufzunehmen. Die Praxis sieht also leider oft umgekehrt aus, als die im ersten Kapitel betonte Einheit der Chemie.

Die moderne anorganische Chemie synthetisiert und untersucht im Rahmen des ganzen Periodensystems im wesentlichen fünf Gattungen von Atomverbänden:

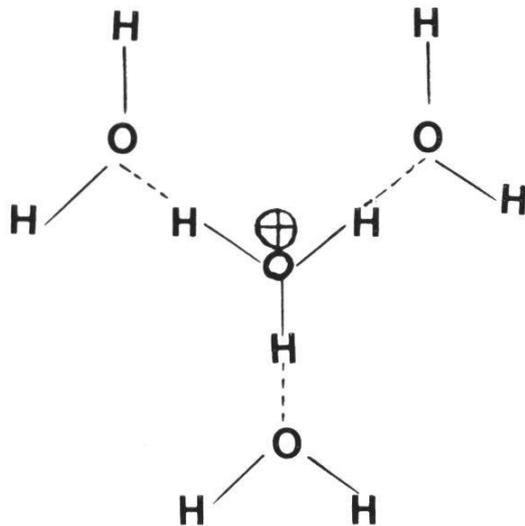
1. Molekeln und geladene Partikeln, die nur in hochverdünnten Gasen existieren aber teilweise in Tieftemperatur-Matrizen eingefroren werden können;
2. Molekeln und geladene Partikeln, welche nur in Lösungsmitteln entstehen und daraus nicht isoliert werden können;
3. Molekeln, die über weite Temperatur- und Druckgebiete in der Nähe der Normalbedingungen bestandfähig sind;
4. Geladene Partikeln, Komplexionen, die z. B. als feste Körper zusammen mit «Gegenionen» isolierbar sind;
5. Substanzen, welche nur als Festkörper existieren, die Kristallverbindungen.

Gattungen 1 bis 4 unterscheiden sich voneinander weniger in prinzipieller Art als durch die völlig verschiedenen experimentellen Methoden, welche zur Herstellung und Untersuchung eingesetzt werden. Gattung 5 ist dagegen einzigartig und bei weitem die stoffreichste der gesamten Chemie.

Im folgenden werden mit je einem Beispiel aus diesen fünf Kategorien neue Forschungsrichtungen und deren wissenschaftliche Fragestellungen angedeutet.

1. Man weiß seit etwa 15 Jahren, daß sich die Materie unserer Galaxie etwa zu gleichen Teilen auf die ca 10^{11} Sterne und das vergleichsweise kalte interstellare Gas verteilt. Planeten wie unsere Erde sind kosmische Kuriositäten, welche sich in dieser Statistik gar nicht signifikant bemerkbar machen. Welche Art von Chemie gibt es in diesen hochverdünnten Gasen? Da es sich dabei um die kosmische Chemie schlechthin handelt – im Sterninnern sind Atomverbände nicht existenzfähig – muß sie uns interessieren. Aus Absorptionsbanden im Licht ferner Sterne konnte man C_2 , C_3 , CH, NH, OH und durch die 21 cm-Radaremission natürlich die weitaus häufigste Partikel H nachweisen. Daneben gibt es vielatomige Teilchen, welche magnetische Momente besitzen, sich in stellaren Magnetfeldern ausrichten und das Sternlicht polarisieren können. Man findet auch Hinweise darauf in Kometenspektren und vermutet «Staub»teilchen mit einer Größe der Ordnung $20 \text{ \AA} - 2000 \text{ \AA}$. Wir nennen sie freie Radikale und nehmen an, daß sie im wesentlichen aus etwa hundert bis einigen tausend H, C, O, N-Atomen bestehen. Seit kurzem gibt es Laboratorien, welche interstellare Bedingungen simulieren, solche Materieformen erzeugen und untersuchen. Wir wissen aber heute noch sehr wenig darüber. Hingegen ist eine neue Komplexchemie entstanden, diejenige der hochverdünnten Gase im Gleichgewicht über Festkörpern bei hohen Temperaturen. Je höher die Temperatur, umso kompliziertere, höher organisierte Teilchen treten auf, was paradoxerweise in Übereinstimmung mit dem Entropiesatz steht. Über Graphit erhält man C, C_2 bis C_6 -Molekeln, über Berylliumoxid BeO bis $(BeO)_6$ -Partikeln, über Bortrioxid z. B. B_2O_2 und über Molybdän- oder Wolframoxiden Molekeln bis Mo_5O_{15} . Sehr häufig werden die elementaren Valenzregeln durch diese durchaus stabilen

Molekeln verletzt; Teilchen wie Cu_3Cl_3 , Li_4Br_4 , $\text{MoV}_4\text{O}_{12}$, Al_2O , Al_2O_2 , SiO , Ca_2O_3 sind beobachtet worden. Die letzteren spielen eine wichtige Rolle bei Stoffumwandlungen etwa in der Zementfabrikation. Noch merkwürdiger sind die geladenen Atomverbände, welche durch Photoionisation oder Elektronenstoßfragmentierung und deren Folgereaktionen aus gewöhnlichen Molekeln im Hochvakuum entstehen. Vor einigen Jahren haben Russen das seither überall festgestellte CH_5^+ entdeckt. Aus Wasser bildet sich das H_9O_4^+ -Ion, die auch in sauren Lösungen hauptsächlich beobachtete Form des hydratisierten Protons. Das H^+ -Ion kann von irgendeiner Molekel gebunden werden, z. B. H_3^+ , HeH^+ , C_6H_7^+ .



H_9O_4^+ , das «Wasserstoffion»
in wässrigen Säurelösungen

Dieses Gebiet ist natürlich für das Verständnis der chemischen Bindung und Reaktionsfähigkeit von ganz großer Bedeutung.

2. Bei der Untersuchung von Ionengleichgewichten in wässrigen oder wasserähnlichen Lösungen, einer Methodik, die in den letzten 20 Jahren zu hoher Vollkommenheit entwickelt worden ist (Schwarzenbach, Bjerrum, Sillén und andere), findet man schon in einfachen Systemen eine unglaublich große Zahl von chemischen Individuen. Variiert man etwa die Konzentration von Ag^+ , Br^- und NH_3 in Wasser, so treten neben allfälligen Festkörpern mindestens die folgenden fünfzehn Teilchen auf: AgNH_3^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, AgBr , AgBr_2^- , AgBr_3^{2-} , AgBr_4^{3-} , AgBr_5^{4-} , AgNH_3Br , $\text{AgNH}_3\text{Br}_2^-$, $\text{AgNH}_3\text{Br}_3^{2-}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2^-$, Ag_2Br^+ , $\text{Ag}_3\text{Br}^{2+}$, $\text{Ag}_4\text{Br}^{3+}$. Man kennt die relativen thermodynamischen Stabilitäten aller dieser Atomverbände. Nur wenige davon lassen sich aber isolieren, d. h. bilden Festkörper, in denen bestimmte Komplexe als solche erhalten bleiben: $\langle \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\text{Br}^- \rangle$, $\langle \text{K}^+\text{AgBr}_2^- \rangle$. Betrachtet man Lösungen des Fe^{3+} -Ions mit verschiedenen Anionen, so kann man eine Farbenvielfältigkeit erzeugen, die von gelb über orange, rot, braun bis zu violett reicht (Cl^- , Br^- , SCN^- , Acetat, oder $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ in Gegenwart von ClO_4^-). Während es schwierig oder unmöglich ist, daraus bestimmte Chlorokomplexe des Fe^{3+} , etwa FeCl^{2+} oder FeCl_2^+ zu isolieren, so gelingt es ohne weiteres, die aus einer violetten $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Lösung in Gegenwart von Cl^- beim Erhitzen entstehende grüne Lösung aufzuarbeiten,

wobei die Teilchen $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ und $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ erhalten werden. Diese sind nicht etwa stabiler als die entsprechenden Eisenkomplexe aber reaktions-träger oder kinetisch inert. Man versteht heute, unter welchen Bedingungen Komplexe inert und damit isolierbar sind.

Die Resultate dieser Arbeitsrichtungen sind auch für die Analytik und Bio-chemie von großer Bedeutung. Einerseits hat es sich gezeigt, daß fast alles falsch ist, was man in früheren Jahren bei der anorganisch-qualitativ analy-tischen Ausbildung den Chemiestudenten lehrte, weil die Ionengleichgewichte in den komplizierten wässerigen Systemen nicht genügend bekannt waren oder beachtet wurden. Andererseits sind die eleganten komplexometrischen Titrations-verfahren aufgrund dieser Studien entdeckt worden. Schließlich konnten viele bedeutsame Einblicke in die Mechanismen metallionenhaltiger Enzyme ge-wonnen werden.

3. Eine der größten Schockwirkungen erzeugte 1962 die Entdeckung stabiler Verbindungen des Kryptons, Xenons und Radons, also der Edelgase. Damit brach für viele der Tempel anorganischen Schulverständnisses zusammen, der doch auf den Säulen der «Edelgasregel» zu stehen schien. Die ersten Vertreter waren die Fluoride, dann die Oxide und Oxokomplexe; von Xenon kennt man heute etwa 20 Verbindungen, worunter z. B. $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ (die erste Edelgas-verbindung, statt Pt auch Ru, Rh, Pu, P, As, Sb), XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , $\text{XeF}_8(?)$, XeO_3 , $\text{M}_4[\text{XeO}_6]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na} \dots \text{Cs} \dots$). Es besteht eine fast vollständige Analogie zwischen der Iod-(Tellur-) und Xe-Chemie, wobei die Ladung der iodhaltigen Partikeln immer um 1 kleiner ist als diejenige der isoelektronischen Xe-Ver-bindungen.

	IF_2^-	XeF_2
	IF_4^-	XeF_4
TeF_6^{2-}	IF_6^-	XeF_6
M_2TeF_8^-	?	$\text{XeF}_8(?)$
$\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$	H_4IO_6^-	H_4XeO_6

Eine interessante Tatsache ist die Voraussage dieser Verbindungen durch Pauling anfangs der dreißiger Jahre und der Mißerfolg von Yost beim Versuch, sie zu synthetisieren. Wir verstehen heute den Grund: Die Experimentiertechnik mit elementarem Fluor war damals wegen Mangel an geeigneten Werkstoffen noch sehr rudimentär. Heute kann man XeF_2 mit Leichtigkeit in einer trockenen Pyrexapparatur aus den Elementen gewinnen. – Die Edelgasregel wird durch diese Entdeckungen nicht in Frage gestellt; denn nach wie vor sind die Elektronenzustände der Edelgasatome von vergleichsweise ausgezeichneter Stabilität. Diese Eigenschaft nimmt aber mit der Größe der Elektronenhülle, also der Ordnungszahl des Edelgases, ab, so daß die Ionisierungsarbeit von Xenon kleiner als z. B. diejenige der Sauerstoffmolekel ist. N. Bartlett schloß deshalb aus der Existenz der festen Verbindung $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$, die aus den beiden Gasen O_2 und PtF_6 spontan entsteht, auf die Bestandfähigkeit von $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$. Auch die quantenchemische Deutung der Edelgasverbindungen weist keine beson-

deren Züge auf, und die Strukturen der oben angegebenen Iod- und Xenon-Verbindungsreihen entsprechen einander vollständig. Wie wird sich die Edelgaschemie weiter entwickeln? Bisher sind von He, Ne, Ar keine stabilen Verbindungen bekannt, und es ist unwahrscheinlich, daß solche existieren. Andere Liganden als F und O konnten bisher nicht an Xenon gebunden werden, mit Ausnahme der Beobachtung von Spuren XeCl_4 , die im Gitter eines Salzes von ICl_4^- stabilisiert sind. Radon vermag wahrscheinlich RnCl_2 und RnCl_4 zu bilden, doch sind die Verbindungen wegen der Radioaktivität des Rn-Kerns nicht haltbar. Wenn man die obige Reihe fortsetzt, so würde man zu CsF_2^+ oder CsF_4^+ , also den Salzen $[\text{CsF}_2]^+\text{F}^-$ oder $[\text{CsF}_4]^+[\text{BF}_4]^-$ mit Cs der Oxydationszahl +III, +V, gelangen. Thermodynamische Schätzungen ergeben, daß $[\text{CsF}_4]^+[\text{BF}_4]^-$ existieren könnte; experimentell ist es bisher aber nicht gelungen, dieses Salz aus F_2 und einer Schmelze von $\text{Cs}^+[\text{BF}_4]^-$ herzustellen. Die «Verletzung» der Edelgasregel scheint also bei den Edelgasen haltzumachen.

Die Stoffgattung, der diese Xenon-haltigen Molekeln angehören und welche noch auf vielen anderen Gebieten heute ein aktives Forschungsfeld darstellt, ist nach Methodik und Gesetzmäßigkeiten den Erscheinungen der organischen Chemie am meisten verwandt. Man könnte deshalb ein Lehrgebiet «Molekularchemie» aussondern, das den größten Teil der Nichtmetallchemie aber auch der Metallorganischen Chemie und der Chemie der flüchtigen Verbindungen der Metalle enthalten würde. In diesem Gebiet gelten die stöchiometrischen Gesetze und meist auch die elementaren Valenzregeln (mit Modifikationen bei den schweren Elementen) und stereochemischen Prinzipien, die aus der organischen Chemie bekannt sind.

4. Die Chemie der Übergangsmetalle ist zum größten Teil eine Chemie der Koordinationsverbindungen. Sie hat seit Beginn der fünfziger Jahre allmählich einen theoretischen Rahmen erhalten, der aus frühen quantenchemischen Arbeiten von H. Bethe und van Vleck herausgewachsen und mit den Namen L. Orgel, H. Hartmann, Jørgensen und einigen andern verbunden ist: Die Ligandfeldtheorie. Mindestens die Hälfte des früher erwähnten Buchs von Cotton & Wilkinson (2. Aufl. 1966) ist diesem Thema gewidmet. Es vereinigt auch zur Zeit bei weitem die größten Anstrengungen anorganischer Forschung und hat eine überwältigende Entwicklung erfahren, die sich in diesem Rahmen nicht einmal andeuten läßt. Trotzdem ist klar ersichtlich, daß wir heute erst an einem Anfang dieses Gebietes stehen. In einigen Aspekten bedeutet es eine Renaissance der Arbeitsrichtung Alfred Werners.

Zwei Resultate seien willkürlich herausgegriffen. Seit langem haben es die Anorganiker für nützlich gehalten, die Atome in Verbindungen mit Oxydationszahlen («elektrochemischen Wertigkeiten», «Elektrovalenz») zu versehen. Diese Zahlen geben stöchiometrische, also analytische Informationen wieder und werden nach einigen formalen Regeln zugeordnet, welche mindestens bei binären Verbindungen eindeutig sind. So kennt man seit langem Eisenverbindungen der Oxydationszahl +II, +III und +VI (FeO_4^{2-}). Man hat sich nun neuerdings überlegt, was diese Zahlen eigentlich bedeuten und ob sie über den formalen Charakter hinaus eine Korrelation mit der Elektronenstruktur des «Atoms» im

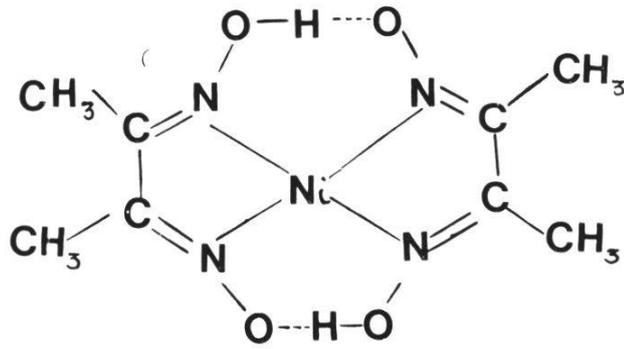
Verband zeigen. Dieser Zusammenhang wird bei den Elementen der Hauptgruppen des Periodensystems nahegelegt, bei denen die Oxydationszahlen mit der Stellung vor oder nach einem Edelgas («Edelgasregel»), also mit der Elektronenhülle der Atome, verknüpft sind. Bei den Übergangsmetallen sind meist mehrere Oxydationszahlen bekannt, und da häufig ternäre und noch komplexere Verbände untersucht werden, ist man oft im Zweifel, ob diese Zahlen mehr als bequeme buchhalterische Größen zur Aufstellung stöchiometrischer Gleichungen sind. Nun ist in jüngster Zeit eine wahre Inflation der Werte für die Oxydationszahlen entstanden, wie die folgende Tabelle 2 für Eisenverbindungen zeigt:

Tabelle 2: Oxydationszahlen von Eisen

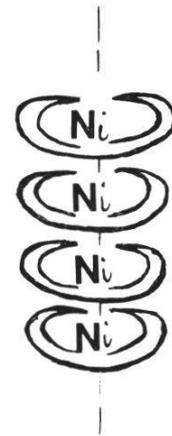
Oxydationszahl	Koordinationszahl	Geometrie	Beispiele
Fe ^{-II}	4	Tetraeder	Fe(CO) ₄ ²⁻
Fe ⁰	5	Trig. Bipyramide	Fe(CO) ₅
Fe ^I (d ⁷)	6	Oktaeder	[Fe(H ₂ O) ₅ NO] ²⁺
Fe ^{II} (d ⁶)	4	Tetraeder	FeCl ₄ ²⁻
	6	Oktaeder	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻
Fe ^{III} (d ⁵)	4	Tetraeder	FeCl ₄ ⁻
	6	Oktaeder	[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻
Fe ^{IV} (d ⁴)	6	Oktaeder	[Fe(diars) ₂ Cl ₂] ²⁺
Fe ^V (d ³)	4	Tetraeder	FeO ₄ ³⁻
Fe ^{VI} (d ²)	4	Tetraeder	FeO ₄ ²⁻

Für Co und Ni kennt man alle OZ von -I, 0 ... +IV, für Cr -II, -I, 0, bis +VI, und für Mn gar -III, -II, -I, 0 bis +VII. Jørgensen hat gezeigt, daß man in vielen Fällen den Atomen in den Verbindungen sogenannte «preponderant configurations», also vorherrschende Elektronenkonfigurationen, zuordnen und anhand der Elektronenspektren der Komplexe belegen kann, die eindeutig mit der Oxydationszahl korrelieren. Wir müssen also anerkennen, daß es negative Oxydationszahlen bis zu -III bei sehr elektropositiven Metallen geben kann. Liganden, die starke Elektronendonatoren sind, wie CO, CN⁻, phthalocyanin stabilisieren niedere, solche, die starke Elektronenakzeptoren sind, O²⁻, F⁻, hohe Oxydationszahlen.

Eine ganz neue Beobachtung, die an diese Sachverhalte anknüpft, betrifft die in kurzer Zeit auf viele Dutzend Vertreter angewachsene Klasse der Metallatom-cluster-Verbindungen. Die berühmte rote Verbindung Ni(diacetyldioximato)₂ enthält ein Rückgrat von schwach *metallisch* aneinander gebundenen Ni-Zentralatomen, die je mit einem Gürtel der beiden Liganden umgeben sind:

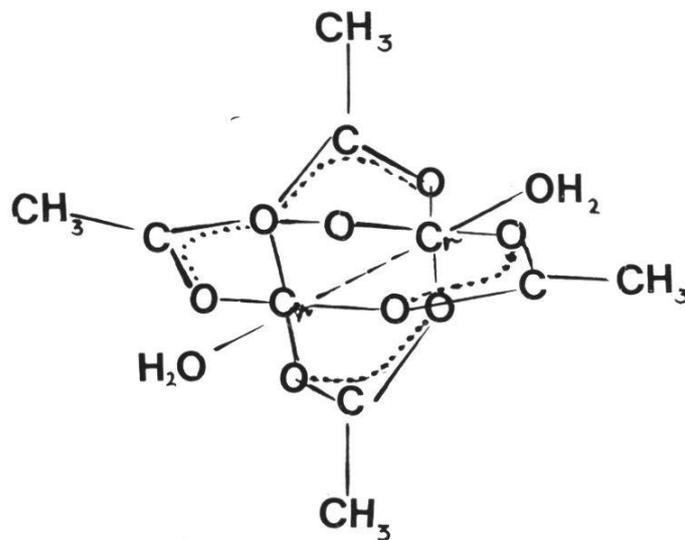


Komplex

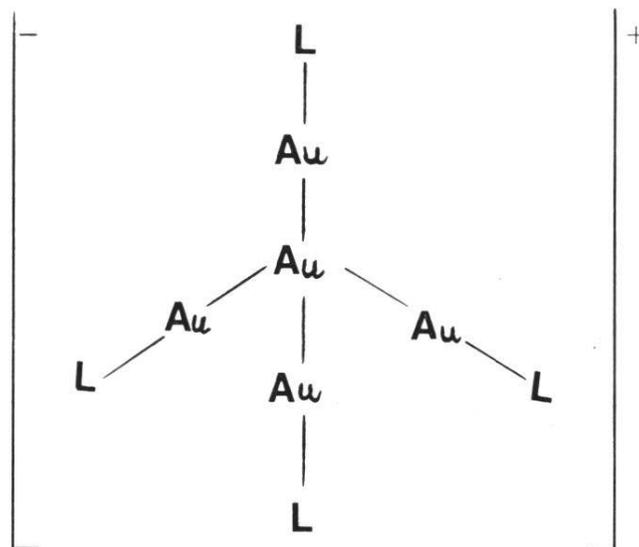


Kette von Komplexen
im Festkörper

Das blaue Cr^{IIaq} -Ion bildet mit Acetat einen knallroten Festkörper, in dem Dimere der folgenden Form mit einer metallischen Cr-Cr-Bindung vorliegen.



Besonders komplizierte Gebilde sind bei den Halogeniden von Nb, Ta, Mo, Re gefunden worden, bei denen Dreier- oder oktaedrische Sechsergruppen metallisch gebundener Atome von einem Kranz von Halogenatomen umgeben sind. Auch bei Carbonylen von Fe, Co, Ni, Rh, Os sind 3, 4 oder 6 Metallatome im Zentrum. Schließlich hat man vor kurzem Goldkomplexe der Form



herstellen können, wobei $L = P(C_6H_5)_3$. Diese Verbindungen sind geeignet, ganz neue Aspekte in das Gebiet der Metallkatalyse, z. B. beim latenten Bild der Silberphotographie, hineinzutragen. Bindungstheoretisch sind sie hoch interessant.

5. Die Kristallverbindungen sind die Domäne der Mineralogen, Kristallographen und der Festkörperphysiker. In der Chemie sind sehr wenige Methoden zur Untersuchung von Festkörpern entwickelt worden, so daß die Chemiker erst in den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts erkannten, daß es definierte Kristallverbindungen gibt; denn zur Charakterisierung einer Festkörperverbindung muß der Chemiker sie ja entweder verdampfen, schmelzen oder chemisch auflösen, also zerstören, da die klassischen Mittel der chemischen Strukturforchung nur im flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand anwendbar sind. Aus diesem Grunde hat die Chemie praktisch nur die Analyse der Festkörper betreiben können, während die strukturellen mikroskopischen Einsichten erst durch die Röntgenstrahlbeugungsmethoden und moderne spektroskopische Werkzeuge erhalten worden sind. Diese Einsichten sind derart vielfältig und z. T. überraschend, daß hier ebenfalls nur zufällige Beispiele genannt werden können.

Kristallverbindungen sind gitterartige Verbände, deren Bausteine entweder Atome oder Komplexe, d. h. unter sich besonders zusammenhaltende Atomgruppen, sind. Sie sind im Prinzip gegenüber den Bausteinen beliebig groß, da eine Festkörperoberfläche stets «unabgesättigt» ist, also bei geeigneten Bedingungen und Stoffnachschub weiterwachsen kann. Mit der großen Zahl von Atomen, die schon in einem kubischen Kristall der Kantenlänge 1 Mikrometer 10^9 bis 10^{10} beträgt, sind in der Chemie der Molekeln unbekannt, neue Phänomene verbunden. So ist beispielsweise ein Kristall bei endlicher absoluter Temperatur stets teilweise fehlgeordnet, wobei z. B. eine von der Temperatur abhängige Zahl von Gitterbausteinen fehlt und an der Oberfläche oder auf «Zwischengitterplätzen» sitzt. Diese Fehler wandern im Kristall umher, können aber evt. durch ins Gitter eingebaute Fremdbausteine abgestoppt werden. Darauf beruht z. B. die Vergütung von Metallen durch Legieren. Weiterhin bleiben

Festkörpergitter durchaus bestandfähig, wenn sich kleinere Abweichungen von der Stöchiometrie ergeben. Die Eisenoxide bestehen im wesentlichen aus einem kubisch flächenzentrierten Gitter von O^{-2} -Ionen, in deren oktaedrischen oder tetraedrischen Lücken die Eisenionen sitzen. Es sind alle Übergänge zwischen $[Fe_8O_{12}]$ und $[Fe_{12}O_{12}]$ möglich, d. h. von $\langle Fe_2O_3 \rangle$ bis $\langle FeO \rangle$, wobei diese beiden, $\langle Fe_3O_4 \rangle$ und einige andere Zusammensetzungen ausgezeichnete Phasen bestimmter Eigenschaften darstellen. Die allgemeine Formel ist $\langle Fe_{1-x}O \rangle$ mit $0 \leq x \leq 1/3$. Von Braunstein $\langle MnO_2 \rangle$ kennt man bereits etwa 250 gut charakterisierte Kristallverbindungen. Diese nichtstöchiometrischen Phasen sind Legion. Fast die gesamte Mineralwelt gehört dazu. Sie sind von entscheidender Bedeutung für unsere Werkstoffe metallischer und keramischer Natur, für die Festkörperkatalyten der chemischen Industrie, die Halbleiterelemente, Transistoren, usw. der modernen Elektronik, die merkwürdigen magnetischen Materialien und extrem temperaturabhängigen Widerstände.

Die Beherrschung der Synthese vieler Kristallverbindungen gehört zu den wesentlichsten Fortschritten der modernen anorganischen Chemie. Neben der Darstellung von unerhört reinen Stoffen (z. B. Silicium, Germanium, Aluminium, Gallium) ist die künstliche Herstellung von Diamant aus Graphit erstmals gelungen und können Dutzende von in der Natur gefundenen Mineralien durch hydrothermale Synthesen bei hohem Druck reproduziert werden (z. B. verschiedene Glimmerarten, Asbest, Feltspäte). Bereits beginnt eine Epoche der anorganischen Kunststoffe, die sich vor allem durch Temperaturfestigkeit und viel geringere Abnutzbarkeit gegenüber den Massenprodukten organischer Kunststoffe auszeichnen. Man kann z. B. biegsame anorganische Gläser herstellen mit Festigkeiten, wie sie gewöhnliche Gläser zeigen, deren Härte aber viel größer als diejenige von Plexiglas ist. Es gibt heute in USA mehrere Institute, die sich mit «Inorganic Materials Research» beschäftigen und von Radikalen im Kosmos bis zu wärmebeständigen Hüllmaterialien für Astronautenkabinen die ganze Spannweite anorganischer Probleme bearbeiten.

Es ist zu hoffen, daß sich im Laufe der nächsten Generationen ein etwas ausgeglichenerer Einsatz in den verschiedenen Disziplinen der Chemie ergeben wird. Die anorganische Forschung ist in ihrer Phänomenologie etwa auf dem Stand der organischen Chemie zur Zeit Kekulés. Sie kann die Probleme aber mit dem heutigen Arsenal wissenschaftlicher Werkzeuge anpacken und hat in Teilgebieten bereits eine bessere theoretische Grundlage als die organische Chemie. Es sind daher mit Sicherheit weitere wichtige Entdeckungen zu erwarten, die das Leben auf unserer Erde verändern werden. Ob sie es auch verbessern werden? Videant consules!