

Alfred Werner als Wegbereiter moderner Säure-Base-Konzepte

PD Dr. Christiane Reiners, Universität zu Köln, Institut für Didaktik der Chemie,
Herbert-Lewin-Str. 2, 50931 Köln

Die Frage "Who is who?" beantworten Zeitgenossenlexika für Alfred WERNER in der Regel mit dem Verweis auf seine Verdienste in der Stereochemie, der Valenzlehre und der Koordinationschemie.¹

Daß er auf seiner Suche nach einer neuen Valenzvorstellung, die die strukturelle und räumliche Betrachtung des Molekülbaus anorganischer Verbindungen auf ein Fundament zu stellen erlaubte, das von der Chemie des Kohlenstoffs losgelöst war, noch weitere innovative Wege beschritt, wird dagegen oftmals übersehen.

Seine "Neueren Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie", die er erstmals 1905 veröffentlichte, wurden bereits in der zweiten Auflage von 1909 um wesentliche Teile erweitert, so etwa um das Kapitel 9: "Theorie der Basen und Säuren", das WERNER selbst im Vorwort als eine "Frucht der in den letzten Jahren durchgeführten Untersuchungen" bezeichnet.²

Anlaß zu diesem Kapitel waren die Ergebnisse, die sich im Verlauf der Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung von Hydroxoverbindungen eingestellt hatten und durch die sich WERNER veranlaßt sah, das Säure-Base-Konzept von ARRHENIUS zu präzisieren.³

Nach der Definition von ARRHENIUS, die unmittelbar aus dessen Theorie der elektrolytischen Dissoziation hervorging, für die er 1903 den Nobelpreis erhielt, galten

*Säuren als Substanzen, deren wäßrige Lösungen freie H⁺-Ionen liefern, während Basen in analoger Weise in wäßriger Lösung OH⁻-Ionen erzeugen.*⁴

WERNER, der die Flexibilität, bestehende Konzepte erweitern zu können, unter anderem bei der Loslösung von der starren Valenzvorstellung nach KEKULE bereits unter Beweis gestellt hatte, gelang bei den Untersuchungen der Hydroxometall-Ionen zu einer Säure-Base-Vorstellung, die nicht nur eine Erweiterung der Konzeption von ARRHENIUS darstellte, sondern die analog bzw. in engem Zusammenhang mit seinem Standort-

wechsel in der Koordinationschemie auf dem Wege einer differenzierteren Betrachtung zu den Grundlagen einer völlig neuen Anschauung führte.

Insbesondere mit der Entwicklung eines neuen Basebegriffs wurde die Symmetrie bisheriger Säure-Base-Definitionen erstmals aufgehoben. Diese waren allesamt dadurch gekennzeichnet, daß sie auf der Grundlage des elektrochemischen Dualismus von BERZELIUS Säuren und Basen in ein antagonistisches Verhältnis zueinander setzten, deren Wirkung sich kompensierte, d.h. neutralisierte.

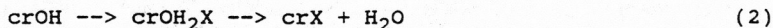
Eine systematische Studie saurer und basischer Eigenschaften von Koordinationsverbindungen hatte 1906 mit WERNERS Protegé, P. PFEIFFER, begonnen.

Aufgrund seiner Untersuchungen an hydroxidhaltigen Chromverbindungen kam PFEIFFER zu dem Schluß, daß es neben dem Reaktionsverhalten salzbildender Metallhydroxide (Schema 1) noch eine weitere Möglichkeit der Reaktion für hydroxidhaltige Metallverbindungen mit Säuren geben müsse (Schema 2).

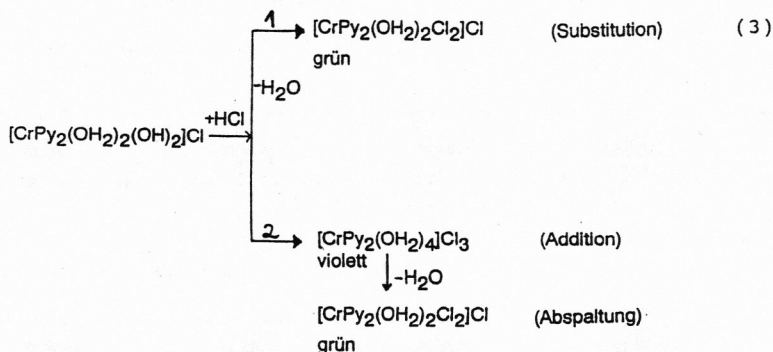
1. Substitution der Hydroxidgruppen

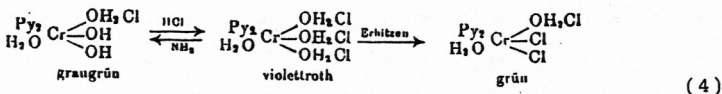


2. Addition eines Säuremoleküls und anschließende Abspaltung von Wasser



PFEIFFER stellte während seiner Untersuchungen fest, daß etwa bei der wäßrigen Aufschlammung des Diaqua-dihydroxodipyridin-Chrom-chlorids und der Einwirkung von Chlorwasserstoff zunächst quantitativ das violette Salzsäureadditionsprodukt entstand, das erst bei Erhitzen unter Wasserabspaltung in das grüne Substitutionsprodukt überging (Schema 3,4).⁵





Im Unterschied zu den echten Basen, d.h. Basen im Sinne von ARRHENIUS, die sich wasserlöslich erwiesen, die Fähigkeit zeigten, durch Absorption von Kohlenstoffdioxid Carbonatsalze zu bilden und deren Verhalten gegenüber Säuren dadurch gekennzeichnet war, daß die dissoziationsfähige OH-Gruppe durch den Säurerest substituiert wurde, bezeichnete PFEIFFER die Basen in 3. und 4. als Ψ -Basen, das entsprechende Salz entsprechend als Ψ -Salz.⁶ Ψ -Basen unterscheiden sich nach PFEIFFER von echten Basen dadurch, daß die Hydroxidgruppen direkt an das Metallzentrum gebunden sind und daher von dem Verhalten dissoziationsfähiger Basen abweichen. So verhielten sie sich beispielsweise wasserunlöslich und zeigten sich an der Luft stabil.

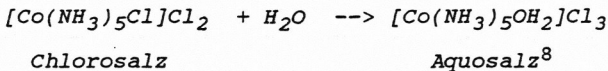
Damit stellte PFEIFFER erstmals die Ausschließlichkeit einer ionentheoretischen Vorstellung, wie sie für das Säure-Base-Konzept von ARRHENIUS spezifisch war, zur Disposition. Auf dieser Grundlage war zwar ein tieferes Verständnis für das Wesen von Säuren und Basen überhaupt erst möglich geworden, es erwies sich jedoch für ein vollständiges Verständnis als Hindernis. Darüber hinaus dokumentiert sich hier erstmals ein Basebegriff, der nicht nur aus dem Verhalten der Base gegenüber einer Säure resultierte, sondern der wie der Säurebegriff genau definiert und theoretisch begründet wurde.⁷

WERNER setzte die von PFEIFFER begonnenen Studien 1907 systematisch an komplexen Hydroxoammin-Komplexen des Kobalts, Chroms, Rutheniums und Platins fort.

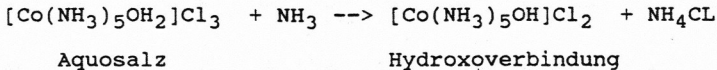
Unter Rückgriff auf die Base-Definition von ARRHENIUS stellt er gleichsam dessen Voraussetzung, daß das Zustandekommen des basischen Charakters eines Metallhydroxids allein von der Dissoziationstendenz des jeweiligen Metallhydroxids abhängig ist, in Frage:

Die Untersuchung der Metallammoniaksalze hat bekanntlich ergeben, daß die Säurereste in den anhydrischen Formen der Verbindungen nichtionogen, in den hydratisierten dagegen

ionogen gebunden sind. Die Bildung von Hydraten ist somit als erster Vorgang bei der elektrolytischen Dissoziation von Salzen in wässriger Lösung zu betrachten:



Die hier zugrundeliegende Vorstellung, die aus heutiger Sicht als Ligandenaustauschreaktion charakterisiert würde, wendet WERNER (scheinbar) auch auf komplexe Hydroxo-Metall-Ionen an, die sich aus den jeweiligen Aquosalzen gemäß dem Schema



generieren lassen.

Ausgehend von der Frage, welche Konstitution die so gewonnenen Hydroxoverbindungen besäßen, kam WERNER zu der Anschauung, daß die direkt am Metall gebundenen OH⁻-Gruppen nicht ionisierbar sind und der elektrolytisch dissoziierte Anteil in wässriger Lösung als Hydroxid der zugehörigen Aquoverbindung vorhanden ist.

Die Versuchsreihe, durch die er sich zu diesem Ergebnis veranlaßt sah, sei kurz skizziert.

WERNER untersuchte im einzelnen die folgenden Koordinationsverbindungen:

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2(\text{OH})]\text{X}$
2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{X}_2$
3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{X}_2$
4. $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{X}_2$
5. $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{X}_2$
6. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]\text{X}_2$
7. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)(\text{OH})(\text{OH})]\text{X}$
8. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{X}$
9. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{OH})]\text{X}_2$
10. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{X}_2$

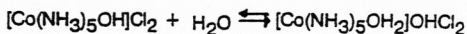
Er prüfte ihr Verhalten gegen

- a) Silbernitrat
- b) Lackmus
- c) Ammoniumsalze
- d) Kohlenstoffdioxid
- e) Essigsäure
- f) Mineralsäuren⁹

Ohne die Ergebnisse im einzelnen diskutieren zu wollen, sei nur die Tendenz festgehalten, die sich für WERNER aus den Untersuchungen ergab.

Er beobachtete eine abnehmende Basizität, die von den stark basischen Tetra-ammin-hydroxo-nitro-Kobaltsalzen (1) bis zu den neutralen Tetra-ammin-dihydroxo-Platinsalzen (10) reichte. Diese Ergebnisse deutete WERNER als einen Indikator für den folgenden Mechanismus:

Wir kommen somit zu dem Schluß, daß in den wässrigen Lösungen der Hydroxosalze nur zwei Verbindungstypen enthalten sind, nämlich die Hydroxoverbindungen als solche und ihre Hydratationsprodukte, die Aquobasen, und daß sich von diesen beiden Verbindungstypen nur die Aquoverbindungen als wirkliche Basen verhalten, d.h. als Verbindungen, aus denen Hydroxylionen abdissoziieren. Die Hydroxoverbindungen stehen zu den Aquoverbindungen in derselben Beziehung wie Ammoniak zu Ammoniumhydroxyd und sind also eigentlich Basenanhydride. Wir wollen sie, um Verwechslungen zu vermeiden, als Anhydrobasen und ihre Hydratationsprodukte als Aquobasen bezeichnen.¹⁰



Hydroxoverbindung
Anhydrobase

Aquoverbindung
Aquobase

Die Vorstellung also, daß die Hydroxidionen durch Loslösung der Hydroxidgruppen von den Metallatomen entstehen, läßt sich für WERNER nach den gemachten Beobachtungen nicht mehr aufrecht erhalten.

Als vorläufige Definition der Anhydrobasen und Aquobasen hält er fest:

Jede Verbindung, die sich mit Wasser zu einem in wässriger Lösung in ein komplexes positives Ion und Hydroxylgruppen dissoziierenden Hydrat verbindet, ist eine Anhydrobase.

Als Aquobasen oder auch kurzweg als Basen sind alle Wasseradditionsverbindungen zu bezeichnen, die in wässriger Lösung Hydroxylionen abdissoziieren.¹¹

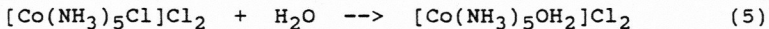
Inbesondere der in der vorläufigen Definition enthaltene Ausdruck "Wasseradditionsverbindungen" hat jedoch zu erheblichen Mißverständnissen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus geführt, die unter Umständen auch der Wertschätzung der WERNERschen Ergebnisse im Wege standen.

So versteht auch KAUFFMAN¹² WERNER im Hinblick auf den der Dissoziation vorgängigen Reaktionsschritt miß, wenn er ihm unterstellt, daß er sich die Bildung der Aquobasen durch Einlagerung, und d.h. nach neuerer Terminologie durch Ligandenaustauschreaktion, zwischen Koordinationsverbindung und Lösungsmittel, vorstellt.¹³

Vielmehr präzisiert WERNER die oben gegebene Definition von Anhydrobasen und Aquobasen in seinem Kapitel "Ueber die genetischen Beziehungen zwischen Anhydrobasen und Aquobasen" dahingehend, daß er die Einlagerung von Wassermolekülen, d.h. die Ligandenaustauschreaktion, als nur eine Möglichkeit für die Bildung der Aquobasen betrachtet. Demgegenüber hält er eine andere für weitaus wahrscheinlicher.

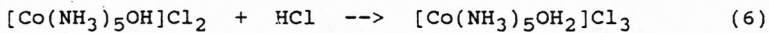
Den beiden Bildungsarten für Aquosalze (Schema 5,6) entsprechend, die sich auf dem Wege

1. der Einlagerung von Wasser in die Moleküle der Anhydroformen



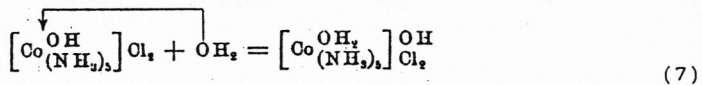
oder

2. der Anlagerung von Säuren an die Anhydrobasen

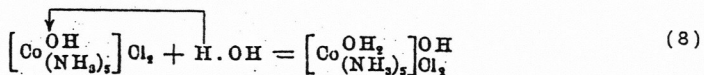


generieren lassen, unterscheidet er auch bei der Bildung von Aquobasen zwei Möglichkeiten (Schema 7,8):¹⁴

1. Einlagerung von Wasser



2. Anlagerung von Wasser



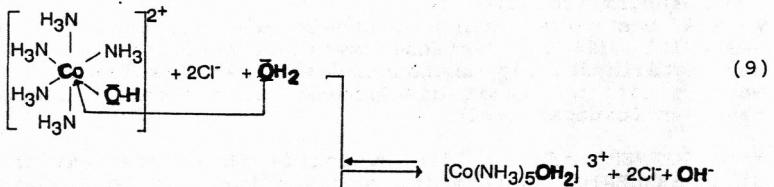
Im Falle der Bildung der Aquobasen beurteilt er die beiden Möglichkeiten jedoch unterschiedlich:

Für den Eintritt der Reaktion im Sinne der ersten Gleichung, nach der eine Sauerstoffmetallbindung zum Zwecke der Erzeugung einer ganz ähnlichen Bindung aufgelöst werden muß, ist kein stichhaltiger Grund einzusehen, und zwar um so weniger, als derselbe Effekt, d.h. die Bildung von Aquobase, nach der zweiten Gleichung durch Anlagerung von Wasser an die Hydroxylgruppe viel einfacher erreicht wird....In der Tat ist nicht einzusehen, warum die aktiven Wasserstoffionen an der Reaktion unbeteiligt bleiben und die inaktiveren, undissoziierten Wassermoleküle die Hauptrolle spielen sollten. Die Bildung der Aquobasen erfolgt also jedenfalls nach dem zuletzt aufgestellten Schema durch Addition von Wasserstoffionen an die Hydroxylverbindungen, und die Anhydrobasen können deshalb auch folgendermaßen definiert werden:

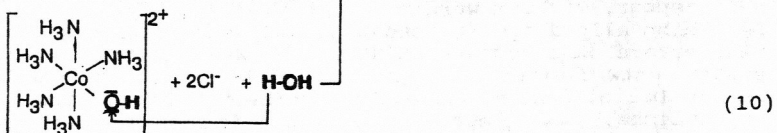
Anhydrobasen sind Verbindungen, welche in wässriger Lösung Wasserstoffionen des Wassers binden und dadurch das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers bis zu einem für sie charakteristischen Grenzwert der Hydroxylionen-Konzentration verschieben.¹⁵

Die Reaktion zwischen Anhydrobase und den Wassermolekülen kennzeichnet WERNER demnach in heutiger Terminologie als eine Peripheriereaktion (Schema 9), einer Substitutionsreaktion am Liganden, die unter Erhaltung der Metall-Ligand-Bindung eine Veränderung des Liganden bewirkt, und unterscheidet sie insoweit von einer Ligandenaustauschreaktion (Schema 10).

Ligandenaustauschreaktion



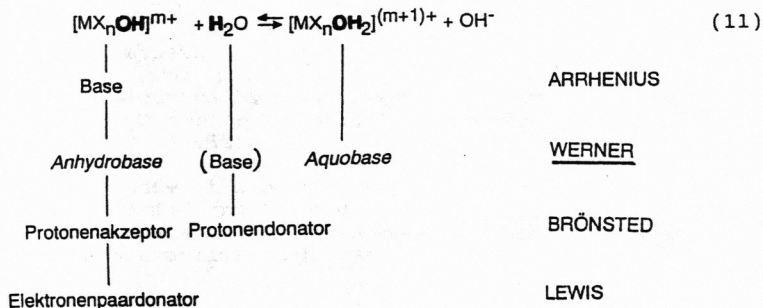
Peripheriereaktion



Die präzisierte Definition der Anhydrobasen läßt zudem erkennen, daß der eigentliche OH⁻-Donator das Wasser ist, eine Vorstellung, die auch PFEIFFER vertrat, der die Reak-

tion der Ψ -Basen als Anlagerung eines Wasserstoff-Ions an das Metallhydroxid kennzeichnete.¹⁶

Zusammenfassend läßt sich der Basebegriff bei WERNER mit dem folgenden allgemeinen Reaktionsschema darstellen, das den Weg für moderne Säure-Base-Konzepte ebnete (Schema 11):



Ausgehend von der Base-Definition von ARRHENIUS kommt WERNER zu dem Schluß, daß die Hydroxo-Metall-Komplexe nur mittelbar als OH^- -Donatoren wirksam sind, insofern sie von den Wassermolekülen ein Wasserstoffion auf dem Wege der Addition abstrahieren und die aus den Wassermolekülen auf diesem Wege generierten OH^- -Ionen die Konzentration derselben in der Lösung erhöhen. Unmittelbarer OH^- -Donator sind somit die Lösungsmittelmoleküle.

WERNER bestreitet damit erstmals die Voraussetzung von ARRHENIUS, daß das Zustandekommen des basischen Charakters des Metallhydroxids unabhängig von der Dissoziation des Wassers ist, und damit die Annahme eines chemisch inerten, passiven Lösungsmittels.

Nach WERNER erfüllen die Hydroxide ihre Basefunktion im Sinne ARRHENIUS somit erst, wenn sie im Sinne BRÖNSTEDS als Base, d.h. gegenüber den Lösungsmittelmolekülen als Protonenakzeptor, wirksam wurden.

Es bleibt allerdings zu beachten, daß wengleich die differenziertere Betrachtung WERNERS den Weg zu dem 16 Jahre später entwickelten Konzept von BRÖNSTED ebnete, WERNER selbst Definition von ARRHENIUS verhaftet blieb. Denn als eigentliche, bzw. "echte" Basen bezeichnet er die Aquobasen, die als solche wirksam werden, weil sie die aus den Wassermolekülen von den Hydroxoverbindungen generierten OH^- -Ionen nunmehr als dissoziationsfähige Gruppe enthalten.

Die Einschätzung KAUFFMANS darf deshalb bedingt als anachronistisch betrachtet werden:

Werner postulated that the basic properties of anhydro base result not from the splitting off of hydroxide ions but rather from the addition of hydrogen ions [Hervorhebung von der Verfasserin].¹⁷

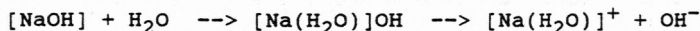
Dieser Einschätzung wäre allenfalls dann zuzustimmen, wenn man unterstellen würde, daß KAUFFMAN das Adjektiv 'basic' im Sinne von 'grundlegend' meint, und nicht, wofür jedoch der Kontext spricht, im Sinne der ebenfalls möglichen Übersetzung 'basisch'.

Dennoch sollen die neueren Anschauungen, die WERNER in das bestehende Säure-Base-Konzept von ARRHENIUS hineintrug, dadurch nicht geschmälert werden.

Diese bestehen insbesondere

1. in der Aufdeckung der Rolle des Solvens;
2. in der Berücksichtigung der Akzeptorfunktion, die für die folgenden Konzepte grundlegend war und im Vergleich zu den Definitionen, die ausschließlich auf der Grundlage von Donatorfunktionen getroffen wurden, den Begriff der Amphoterie sinnvoll anzuwenden erlaubte.¹⁸
Zudem darf die Definition, die neben der Donator- auch die Akzeptorfunktion berücksichtigt, als notwendige Voraussetzung für den Übergang von rein ionischen zu elektronischen Konzepten gesehen werden, wengleich diese aufgrund des Fehlens entsprechender atomtheoretischer Grundlagen zur Zeit WERNERS noch nicht möglich war;^{19,20}
3. in der Überwindung der bis dato starr abgegrenzten Gebiete der Anorganischen und Organischen Chemie, indem er die Aquobasen mit den aus der organischen Chemie geläufigen Oxoniumverbindungen verglich. WERNER zeichnet sich somit auch hier als besonders flexibler Wissenschaftler aus.

Daß er schließlich die anhand der Koordinationsverbindungen gewonnenen Ergebnisse gleichsam auf die Hydroxide der Alkali- und Erdalkalimetalle übertrug, gereichte seiner Konzeption dagegen eher zum Nachteil. Denn der Deutung des chemischen Verhaltens etwa von NaOH im wäßrigen System als



fehlt es im Vergleich zur ARRHENIUS-Definition an der notwendigen Denkökonomie. Die hier vorgenommene Verallgemeinerung erwies sich somit als wenig sinnvoll.

In der WERNERSchen Vorstellung über den Mechanismus der Bildung von Aquobasen deutet sich damit die Kennzeichnung der Acidität bzw. Basizität als einer relativen Eigenschaft insoweit an, als daß Anhydrobase und Lösungsmittel gleichsam in Konkurrenz um das Wasserstoffion treten, die eine Abkehr von der bis dato vorherrschenden Argumentation mittels der Elektropolarität indiziert.

Da die Elektronegativität jedoch im Unterschied zu den heutigen Möglichkeiten allein aus dem qualitativen Verhalten der physikalischen Entitäten während der Elektrolyse abgeleitet werden konnte, blieben bestimmte Ungereimtheiten nicht aus.

Insgesamt läßt sich festhalten, daß wengleich WERNER im Hinblick auf die Verallgemeinerung zu weit ging, er sein Ziel erreichte, das er darin sah zu zeigen,

*in welcher Weise die auf dem Gebiet der Metallammoniake festgestellten Tatsachen zum Ausbau einer einheitlichen Theorie der Basen verwendet werden können.*²¹

Seine Ergebnisse sind schließlich unter Berücksichtigung der Fakten zu bewerten, daß eine tragfähige Atomtheorie ebensowenig entwickelt war, wie die analytischen Methoden, etwa die Isotopenmarkierung, mit deren Hilfe Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion einfach möglich sind.

- 1 vgl. etwa Wer ist's? Degener: Leipzig, 1912. S. 1751; Who was who? London: Black, 1916-1928.
- 2 A. WERNER. Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie. Vorwort zur zweiten Auflage. Braunschweig: Vieweg, 1909 [1905]. S. Vif.
- 3 A. WERNER. "Zur Theorie der Basen". Chemische Berichte 40 (1907) S. 4133- 45.
- 4 Daß es sich dabei um den Übergang eines Protons von einem Bindungspartner auf einen anderen handelt, der das Proton aufgrund seiner relativen Basizität fester zu binden vermag, wurde erst in späteren Konzepten berücksichtigt.
- 5 P. PFEIFFER. "Ueber eine neue Klasse salzbildender Metallhydroxyde." Chem. Berichte 39 (1096), S. 1866.
- 6 PFEIFFER. a.a.O. 1906. S. 1864-1879.
- 7 vgl. W.B. JENSEN. The Lewis Acid-Base-Concepts. An Overview. Wiley & Sons: New York, 1980. S. 50.
Insbesondere organische Chemiker hatten seit langem ihr

Unbehagen daran geäußert, die basischen Eigenschaften einer Substanz auf deren Fähigkeit, Hydroxidionen zu liefern, zu beschränken. Sie plädierten vielmehr für eine erweiterte Definition derart, daß Basen die Verfügbarkeit von Wasserstoffionen in einem System vermindern, wie etwa die Amine.

- 8 WERNER. a.a.O. 1909. S. 220.
9 WERNER. a.a.O. 1907. S. 4133ff.
10 WERNER. a.a.O. 1909. S. 222.
11 WERNER. a.a.O. 1909. S. 223.
12 G.B. KAUFFMAN. "Alfred Werner's Theory of Acids, Bases, and Hydrolysis." AMBIX. The Journal of the Society for the Study of Alchemy and Early Chemistry. 1973 (XX). S. 53-60.
13 Hier mag auch der Wunsch Vater des Gedankens gewesen sein, denn wie JENSEN ausführt, stellt die Deutung einer chemischen Veränderung als Substitution den entscheidenden Schritt von dem dualistischen Konzept, in dem man chemische Veränderungen auf Additionen zurückführte, hin zu einer einheitstheoretischen Vorstellung dar. vgl. W.B. JENSEN. The Lewis Acid-Base-Concept. An Overview. New York: Wiley & Sons, 1980. S. 34.
14 WERNER. a.a.O. 1909. S. 227.
15 WERNER. a.a.O. 1909. S. 227.
16 vgl. PFEIFFER. a.a.O. 1906. S. 1873.
17 G.B. KAUFFMAN. a.a.O. 1973. S. 59; vgl. auch G.B. KAUFFMAN. "Some Lesser Known Aspects of the Work and Thought of Alfred Werner". Alfred Werner Centennial. Advances in Chemistry Series 62. American Chemical Society. Washington, 1967. S. 41-69.
18 vgl. auch P. PFEIFFER. "Jedenfalls bietet sich so auf Grund unserer neueren Kenntnisse der Salzbildung die Möglichkeit, den amphoteren Charakter der Metallhydroxyde dem Verständnis näher zu bringen." "Beitrag zur Theorie der Hydrolyse." Chemische Berichte 40 (1907) S. 4036-4042. S.4042.
19 vgl. JENSEN. a.a.O. 1980.
20 Zur Genese der elektronentheoretischen Konzepte die Übersicht von W.B. JENSEN. a.a.O. 1980. S. 67.
21 WERNER a.a.O.1907. S. 4145.