

Vom Verfasser überreicht

SEPARATUM

KARRER, P

Nekr W 100

Nekr
W
100

HELVETICA
CHIMICA ACTA

VOLUMEN III

FASCICULUS SECUNDUS

Alfred Werner †.

(15. I. 20).



BASILEAE ET GENEVAE . IN AEDIBUS GEORG & CO.
MCMXX



A. Werner
J. D.

Alfred Werner †.

(15. I. 20).

Am 15. November 1919 ist, umgeben von seiner Familie, Prof. *Alfred Werner* von langem, schwerem Leiden durch den Tod erlöst worden. Kaum sind 25 Jahre vergangen, seitdem sein Geist leuchtend zum ersten Mal am Firmament naturwissenschaftlicher Forschung aufstrahlte; heute schon weilt Werner nicht mehr unter uns. Geblieben ist uns aber der Eindruck seines schöpferischen Genius, geblieben sind uns die Früchte seines scharfen Verstandes und seiner rastlosen Arbeit, geblieben ist uns das Bild seines treuen, offenen Charakters.

Alfred Werner ist am 12. Dezember 1866 in Mülhausen (Elsass) geboren. Seine Eltern lebten in bescheidenen Verhältnissen. Sein Vater war Fabrikinspektor und betrieb mit seiner Mutter *Jeanne* (geborene *Teché*) gleichzeitig noch ein kleines Bauerngewerbe. Vater und Mutter Werner waren nicht mehr jung, als Alfred zur Welt kam; dieser hatte mehrere Geschwister, die aber alle bis auf einen Bruder, sehr früh starben. Die grosse Begabung Alfred Werners fiel in- und ausserhalb der Schule bald auf, und frühzeitig entwickelte sich bei ihm eine grosse Vorliebe für Chemie. In der Scheune des väterlichen Bauerngutes richtete er sich notdürftig ein chemisches Laboratorium ein; in dieser primitiven Arbeitsstätte machte er seine ersten Experimentierversuche. Da aber das Taschengeld knapp war, hat Alfred häufig anderen Leuten kleine Dienste getan, Holz gespalten u. s. w., um einige Centimes zu verdienen, aus denen er sich dann Chemie-Bücher, Flaschen und Chemikalien erstand. Mit 18 Jahren pilgerte er mit der ersten, selbstverfassten chemischen Arbeit zu Prof. *Noelting*, um ihn um ein Urteil über das Manuskript zu ersuchen. Gleichzeitig richtete er an ihn die Frage, wie lange es ungefähr gehe, bis man Professor werde! Durch *Noeltings* Antwort: die überreichte chemische Arbeit sei zwar ganz nett, es brauche da aber noch ziemlich viel, und mit dem Professor-Werden sei es halt so eine Sache, — liess sich Alfred Werner in seiner Begeisterung für Chemie nicht irre machen. Als er ein Jahr später als Einjährig-Freiwilliger nach Karlsruhe übersiedeln musste, benutzte er die

Gelegenheit, um an der Technischen Hochschule mit dem Chemie-Studium zu beginnen. Mit Vergnügen erzählte er in späteren Jahren, dass er in dieser Karlsruher Militärzeit oft vor dem Palais Schildwache stand, in dem die Prinzessin *Victoria*, jetzt Königin von Schweden, wohnte, der er dann im Jahre 1913, anlässlich der Verleihung des Nobelpreises, in Stockholm seine Aufwartung zu machen hatte.

1886 siedelte Alfred Werner von Karlsruhe nach Zürich über und setzte hier seine Studien am eidgenössischen Polytechnikum fort. Hier wirkten als Vertreter der Chemie damals eine Reihe hervorragender Lehrer: *Lunge*, *Hantzsch*, *Treadwell*, welche die chemische Abteilung zu hohem Ansehen gebracht hatten und bei denen auch Werner eine ausgezeichnete Schule genoss. Ueber diese Studienjahre ist wenig überliefert; dass Alfred Werner schon damals eine gesellige Natur war, geht daraus hervor, dass er der Studentenverbindung „Stella“ beitrug, die sich hauptsächlich aus Studierenden romanischer Zunge rekrutierte; hier konnte er wohl auch nähere Beziehungen zu seinen Landsleuten, den Elsässern, unterhalten. 1889 bestand er das Diplomexamen als technischer Chemiker und wurde hierauf Assistent bei Prof. *Lunge*. Gleichzeitig arbeitete er unter der Anleitung von *Hantzsch* an der Dissertationsschrift „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Verbindungen“, die in ihrer Bedeutung weit über den gewöhnlichen Rahmen einer Dissertation hinausreicht und die scharfe Beobachtungsgabe und das selbständige Denken des jungen Gelehrten gegenüber Ueberliefertem enthüllte. Nach der Promotion ging Werner für ein Semester ins Collège de France nach Paris, um sich unter *Berthelot's* Leitung weiterzubilden.

Wieder nach Zürich zurückgekehrt, habilitierte er sich 1892 am Polytechnikum mit der Schrift: „Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz“. Hier finden wir bereits, wenn auch z. T. noch skizzenhaft und ohne die späteren scharfen Umrisse und Konturen, manchen Gedanken, manche Theorie aufgestellt, die wir heute zum köstlichsten Gut Werner'schen Schaffens zählen. Die ein Jahr später erschienene Arbeit: „Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen“, zeigt uns Werner bereits auf einer solchen Höhe chemischen Denkens und Gestaltens, dass seine Fachgenossen Mühe hatten, seinen bahnbrechenden Ideen zu

folgen. Losgelöst von allen überlieferten Anschauungen ging er hier daran, die experimentellen Resultate anorganischer Forschung nach neuen Gesichtspunkten zu erklären.

Diese ausgezeichneten Arbeiten veranlassten den Zürcher Regierungsrat, als Nachfolger für den 1893 vom Lehrstuhl für Chemie an der Universität zurücktretenden *Victor Merz* in erster Linie Alfred Werner in Aussicht zu nehmen. Erst 27jährig wurde er zum Extraordinarius an der Universität gewählt und zwei Jahre später zum Ordinarius befördert. Die Wahl vollzog sich allerdings nicht ohne Aufregungen. Wie das meist so geht, wurde auch Werner ein anderer Kandidat gegenübergestellt und das Wahlgeschäft nahm solche Formen an, dass es Werner vorzog, in den Zermatter Bergen den Ausgang der Wahl abzuwarten. Seine Freude war gross, als diese dann auf ihn fiel. Damit erschloss sich ihm eine grosse und dankbare Lebensaufgabe. Die ersten Jahre seiner Tätigkeit als Hochschullehrer waren allerdings nicht leicht. Schon der Umstand, dass zwischen ihm, den Assistenten und Studierenden nur ein geringfügiger Altersunterschied bestand, erforderte von seiner Seite viel Takt. Dazu kam, dass Werner, wie dies nicht anders sein konnte, noch wenig Laboratoriumserfahrung zu Gebote stand. Er richtete daher in der Erkenntnis, dass nicht nur er Anregungen zu geben hatte, sondern auch selbst noch solcher bedurfte, Diskussionsabende ein, wo er sich mit anderen Dozenten und Schülern über chemische Fragen aussprechen konnte.

Diese ersten Universitätsjahre lassen uns aber noch in anderer Beziehung einen Blick in sein Geistesleben tun. Wenn wir seine Arbeiten aus jener Zeit durchblättern, so finden wir organische und anorganische in buntem Wechsel neben- und durcheinander. Es macht uns den Eindruck, als ob Alfred Werner damals mit sich selber noch nicht ganz einig war, ob er sich die eine oder andere Richtung als Lebensaufgabe wählen sollte. Und dem war wirklich so. Er schwankte. Es war jene Zeit, in der die organische Chemie in einer einzigartigen, stürmischen Entwicklung begriffen war und durch ihre glänzenden Erfolge die anderen Zweige unserer Wissenschaft in den Schatten drängte. Auch Werner war durch ihren Glanz geblendet. Ihn zog es zwar innerlich mehr zur anorganischen Forschung, die aber damals kaum solche Erfolge versprach und bei weitem nicht so

allgemein interessierte wie die organische Richtung. Mit seinem damaligen Kollegen Priv. Doz. Dr. *Aug. Bischler* hat er sich öfter über diesen Zweifel unterhalten und es darf als glückliches Geschick gebucht werden, dass Dr. *Bischler* diese Zweifel zu zerstreuen suchte und ihm zu dem riet, zu dem es ihn innerlich trieb, zur anorganischen Forschung. So konzentrierte sich Werner mehr und mehr auf sein eigentliches Lebenswerk, die theoretische und experimentelle Bearbeitung anorganischer Verbindungen höherer Ordnung. Bis gegen das Jahr 1900 hin finden wir unter seinen Arbeiten noch viele organischen Inhalts, dann brechen sie plötzlich ab. Von da an widmet er seine ganze Arbeitskraft der konsequenten Verfolgung und Ausbaung der Koordinations-theorie.

In's Jahr 1895 fällt Werners Verheiratung mit *Emma Giesker* von Zürich. Aus der glücklichen Ehe entsprossen ein Sohn (Alfred) und eine Tochter (Charlotte), an denen der Vater mit grosser Liebe hing. Gleichzeitig mit seiner Verheiratung liess sich Werner ins Schweizer Bürgerrecht aufnehmen. Seit seiner ersten Berührung mit schweizerischen Verhältnissen im Jahre 1886 hatte er sich in diesen wohlgefühlt. Der Besuch der schweizerischen Hochschule dürfte seine Zuneigung zu unserm Vaterland sehr gefördert haben. Er hat sich in der Folgezeit in Zürich vollkommen eingelebt und hier eine wirkliche, zweite Heimat gefunden. Mit Politik hatte er sich in der Oeffentlichkeit nicht beschäftigt, aber er nahm regen Anteil an allem, was das öffentliche Leben berührte und er brachte besonders auch allen Schulfragen reges Interesse entgegen. Als Prüfungsexperte der Zürcher Gymnasien hatte er hierzu willkommene Gelegenheit.

Als Alfred Werner das Extraordinariat für Chemie an der Universität antrat, war der chemische Unterricht der Universität im alten Chemiegebäude an der Rämistrasse untergebracht. Dieses Gebäude, das bis zum Jahre 1887 als Chemie-Institut des Polytechnikums gedient hatte, war auch für die damaligen Verhältnisse äusserst primitiv und unzulänglich. Neben der Chemie waren in ihm noch die Chemie der Kantonsschule, der Kantonschemiker, die Hygiene und Pharmakologie untergebracht. Die steigende Schüler- und Praktikantenzahl wurde von den zur Verfügung stehenden Räumlichkeiten kaum gefasst. So war Prof.

Werner gezwungen, unter sehr ungünstigen äussern Umständen seine wissenschaftlichen Arbeiten auszuführen. Nur die analytische Abteilung war in Räumen untergebracht, die man heute noch vielleicht mit dem Namen Laboratorium belegen würde, die präparativen Arbeiten und die Doktoranden waren auf roh ausgebaute ehemalige Keller und Holzbehälter verwiesen, in denen auch um die Mittagsstunde künstliche Beleuchtung notwendig war. Titrations waren daher hier nicht auszuführen. Der kalte, zementierte Kellerboden, die schlechte Heizung und die Unmöglichkeit einer richtigen Ventilation machten diese Räume im hohen Grade ungesund. Sie verdienten den Namen Katakomben, den die Studierenden ihnen beigelegt hatten, mit vollem Recht. Der Name Professor Werner führte trotzdem immer grössere Scharen von Schülern dem Institute zu. Der Hörsaal, für ca. 130 Mann berechnet, musste schliesslich fast das Doppelte aufnehmen. In den Fensternischen, in den Zwischengängen, rings um den Experimentiertisch herum standen, sassen und drängten sich die Studierenden. Es waren Zustände, die gebieterisch eine Aenderung heischten und Werner hat seinen ganzen Einfluss dafür eingesetzt. Im Jahre 1905 wurde sein sehnlichster Wunsch erfüllt: der Kanton Zürich beschloss den Neubau eines chemischen Universitätsinstitutes, das dann im Sommer 1909 bezogen werden konnte. Hier fand Werner nun eine Arbeitsstätte, die, modern eingerichtet, ihm die Möglichkeit bot, seine grossangelegten Untersuchungen unter günstigen äusseren Umständen auszubauen. Hier fühlte er sich heimisch und glücklich.

Alfred Werner war ein vorbildlicher Lehrer. Die Klarheit und die Logik seines Denkens machten seine Vorlesungen zu genussreichen Stunden. Meisterhaft verstand er es, das Wesentliche eines Thema's herauszuschälen. Besonderen Wert legte er auf die praktische Ausbildung der Studierenden. Unter der grossen Zahl der Schüler suchte er sich die besten als Doktoranden aus und von diesen wurden die begabtesten schliesslich seine Assistenten. Bis zu 25 Doktoranden arbeiteten gleichzeitig unter seiner persönlichen Leitung und es gehört zu seinen erstaunlichsten Leistungen, dass er ohne besondere Mühe alle diese Arbeiten gleichzeitig übersehen und lenken konnte.

In Werner war in allen Beziehungen ein Drang zum Ausserordentlichen. Seine Arbeitskraft kannte fast keine Grenzen. Die

überreiche Fülle seiner Publikationen (es sind 169, darunter zwei besondere ca. 200-seitige „Annalen“-Hefte), die Flut der unter seiner Leitung entstandenen Dissertationen (200) legen dafür ebenso beredt Zeugnis ab, wie sein Lehrbuch „Neuere Anschauungen in der anorganischen Chemie“, in dem ein überreiches Tatsachenmaterial aufgeführt ist, dessen Zusammenstellung die Arbeit vieler Jahre bedeutet. Am Morgen um 8 Uhr war Werner immer als einer der ersten im Institut und am Abend hat er es oft als Letzter verlassen. Trotz alledem fand er immer noch Zeit zu fröhlicher Geselligkeit. Werner war eine heitere Natur, die in Freundeskreis Erholung suchte von der angestregten Arbeit. Fast jeden Abend traf er sich im „Pfaun“ oder im „Seehof“ mit seinen Freunden; ein Jass musste oft die Stunden kürzen. Auch das Schachspiel, das er leidenschaftlich liebte, brachte ihm manche Zerstreuung. Dass ihm, dem rastlosen Arbeiter und Forscher, durch solche Stunden geselliger Freude auch manche Stunde notwendiger Ruhe entzogen wurde, können wir heute nur herzlich beklagen. Aber noch niemals durften wir an einen ausserordentlichen Mann, an einen schöpferischen Geist den für Alltagsmenschen bestimmten Masstab anlegen.

Es war Werner eine besondere Freude, wenn er einen Abend im Kreise seiner Schüler verbringen konnte. Alljährlich vor Weihnachten arrangierten diese einen Weihnachtskommers und luden ihren verehrten Lehrer dazu ein. Allen, welche diese Abende einmal mitmachten, werden sie unvergesslich bleiben. Jugendlicher Humor lachte einem aus allen Gesichtern entgegen und Werner fühlte sich unter allen immer als einer der jüngsten. Männer, die der Universität schon lange entwachsen waren, fanden sich an diesem Abend immer wieder zusammen, zur grossen Freude Prof. Werner's, der auf diese Weise mit seinen ehemaligen Schülern noch lange Jahre hinaus in Kontakt blieb.

Die heitere, fröhliche Natur Werners kann ich vielleicht am besten kennzeichnen, indem ich einen „Vertrag“ reproduziere, den Werner am 23. Juli 1912 nachts 12¹⁰ zusammen mit *Richard Willstätter* unterzeichnet hat. *Willstätter* war nach Berlin berufen und feierte in Werners Hause den Abschied von Zürich. Der Wein hob wie recht und billig die Stimmung und nach Mitternacht wurden Zukunftspläne gemacht und das Horoskop gestellt. *Willstätter* prophezeite Werner, er werde innert 10 Jahren in den

Vereinigten Staaten von Nordamerika eine Vortragstournée veranstalten, was Werner des entschiedensten bestritt. Das führte zur Wette, über die ein unterschriftlich beglaubigtes Protokoll folgendes berichtet:

Protokoll:

Die Endunterzeichneten beschliessen beim n^x Glase Wein folgende gewinnbringende Wette:

1. Der Dekan Herr Werner hält binnen 10 Jahren gerechnet vom 23. Juli 12⁴⁰ ante meridiem in minimo 10 Vorlesungsstunden in den U. S. A. und teilt dies dem Kontrahenten per Ansichtskarte mit und überreicht demselben baldmöglichst ein verachtetes Baumstück aus dem Yellowstone Park U. S. A. zur Benützung als Briefbeschwerer, oder andererseits:
2. Er tut es nicht, dann besucht ihn der Gegenkontrahent binnen 6 Monaten (d. i. bis zum 23. Januar 1923) in lebendem Zustand mit einer schönen Bronze in seiner rechten Hand.

Zürich, den 23. Juli morgens 12⁴⁵ (1912).

Die Kontrahenten:

A. Werner.

R. Willstätter.

Die Zeugin des Rechtshandels: *Emma Werner*.

Unter seinen engeren Fakultätskollegen waren es besonders die leider auch schon verstorbenen Professoren *Arnold Lang* und *Alfred Kleiner*, mit denen Werner in früheren Jahren eng befreundet gewesen war und mit denen er sich jahrelang mehrmals wöchentlich beim Billardtische traf. Als *Lang* als erster durch den Tod abberufen wurde, hat Werner sich noch mit *Kleiner* allein zum Billardtische eingefunden, bis ihm auch dieser Freund genommen wurde. Der allzu frühe Tod dieser beiden vortrefflichen Männer ist ihm sehr nahe gegangen und hat in seinem Leben eine grosse Lücke hinterlassen. In späteren Jahren fand Werner auch an Prof. *Hans Schinz* einen trefflichen Freund. *Lang* — der eine Berufung als Nachfolger *Haeckel's* nach Jena ausgeschlagen hatte — und Werner, der Berufungen nach Wien und Würzburg ablehnte, haben sich unter sich öfter durch die Anrede „Hofrat“ und „Geheimrat“ geneckt. Für derlei Titel hatten die eingefleischten Demokraten immer ein Lächeln bereit.

Die letzten Jahre seines Lebens sind Werner zu einer harten Prüfung und grossen Qual geworden. Auf dem Höhepunkt seines Lebens, kurz nachdem ihm die Mitwelt als Ausdruck für seine wissenschaftlichen Leistungen den Nobelpreis verliehen hatte, erkrankte er (1915) an einem langsam fortschreitenden, schweren Leiden (Arteriosclerose). Die Aerzte, welche die Schwere der Krankheit erkannten, drangen auf Aufgabe der Arbeit. Es war für Werner ein schwerer Entschluss, seine Lehr- und Forscher-tätigkeit, die seinem Leben Inhalt und Zweck gewesen, aufzu-geben. Zweimal versuchte er noch, seinen Urlaub unterbrechend, die Tätigkeit im Institut wieder aufzunehmen. Aber die fort-schreitende Krankheit war stärker als seine grosse Willenskraft. Nach langem, schweren Kampfe, der ihm qualvolles, seelisches Leid brachte, musste er sich schliesslich ergeben. Wir beklagen heute dieses tragische Geschick, das uns, viel zu früh, eines der grössten Vertreter unserer Wissenschaft beraubt hat. Nicht als ein Mann, der sich ganz ausgegeben, seine wissenschaftliche Mission restlos erfüllt hat, ist Werner von uns gegangen. Vom Gipfel seines Ruhmes ist er von uns geschieden. Bis in die letzte Zeit seiner Tätigkeit war er mit neuen Problemen be-schäftigt und von seinem Genius hätten wir zweifellos noch viele neue Schöpfungen erhoffen können. Trotzdem ist sein Lebens-werk nicht unvollendet. Es steht als wunderbar abgerundetes Ganzes vor unseren Augen. Was der junge Forscher mit pro-phetischem Blick vorausgeschaut hat: die Koordinationstheorie, die hat er, bis in die letzten Konsequenzen verfolgt, uns als fertiges Ganzes hinterlassen. Mögen auch in Zukunft von anderer Hand noch diese oder jene Ausschmückungen daran angebracht werden: die Grundfesten des Gebäudes sind da, sie sind Alfred Werner's Werk.

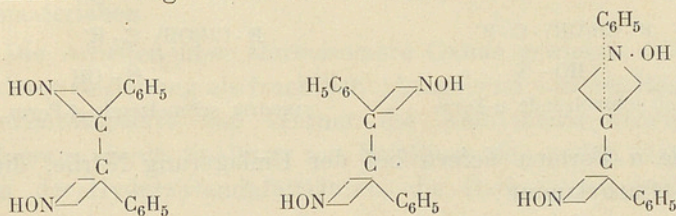
Die Mitwelt hat Werner die Anerkennung für seine unge-wöhnlichen Leistungen nicht versagt. Mehrere ehrenvolle Be-rufungen wurden ihm zu teil: 1899 eine solche an die Universität Wien, 1902 eine an die Universität Basel, 1905 an die Eidge-nössische Technische Hochschule, 1910 eine Berufung nach Würz-burg — er hat sie alle, besonders aus Anhänglichkeit an Zürich, ausgeschlagen. Die Universität Genf, die Eidgenössische Tech-nische Hochschule verliehen ihm den Ehrendoktor. Eine grosse Zahl inländischer und ausländischer gelehrter Gesellschaften

wählten ihn zum Ehrenmitglied bzw. korrespondierenden Mitglied; es sind dies die Königliche Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen; die Physikalisch-medizinische Societät von Erlangen; die Société de physique et d'histoire naturelle de Genève; die Société impériale des amis d'histoire naturelle, d'anthropologie et d'ethnographie Moskau; der Physikalische Verein Frankfurt a. M.; die deutsche Bunsengesellschaft; die Société vaudoise des sciences naturelles Lausanne; die Chemical Society London; die Academy of Natural Science of Philadelphia; die American Chemical Society Washington. — Die Schweizerische Chemische Gesellschaft stiftete einen Werner-Fonds und gab eine Werner-Plakette heraus. Die Société chimique de France verlieh Werner die *Leblanc-Médaille*; es folgte die Ernennung zum Officier de l'instruction publique en France. Im Jahre 1913 wurde ihm der Nobelpreis für Chemie zu teil. Alle diese Ehrungen hatten keinen Einfluss auf den offenen, bescheidenen Charakter Werner's, sie waren nur Anregungen für weitere emsige Forschung.

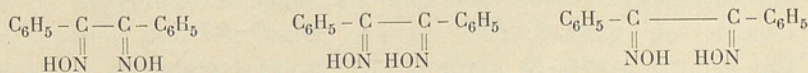
Bei der Besprechung der Werner'schen Arbeiten empfiehlt es sich, die organischen gesondert von den anorganischen durchzugehen. Und da Werner mit einem organischen Thema seine wissenschaftliche Laufbahn begann und seine organischen Arbeiten alle in die ersten Jahre seiner Forschertätigkeit fallen, so sei mit ihrer Würdigung begonnen.

In der unter Leitung seines verehrten Lehrers *Hantzsch* ausgeführten Dissertationsschrift beschäftigt sich Werner mit der Isomerie der Oxime. Es waren im Laufe der Zeit eine grössere Zahl isomerer Oxime aufgefunden worden, deren theoretische Deutung aber grosse Schwierigkeiten bereitete. *Victor Meyer* und *K. Auwers*, die sich mit dieser Erklärung befasst hatten, suchten das Auftreten von 3 isomeren Benzildioximen dadurch zu erklären, dass sie, im Gegensatz zu der bekannten *van't Hoff'schen* Hypothese der freien Rotation einfach gebundener Kohlenstoffatome, die Annahme machten, dass u. U. die freie Rotation aufgehoben sei. Unter dieser Voraussetzung, d. h. unter der Annahme, dass im Benzil die beiden zentralen Kohlenstoffatome keine freie

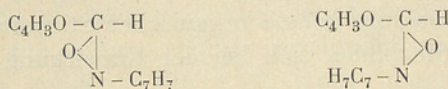
Drehbarkeit besitzen, wurde es ihnen möglich, die drei isomeren Benzildioxime folgendermassen zu deuten:



Diese gezwungene Formulierung ersetzte Werner durch eine viel glaubwürdigere Hypothese. Nach ihm können die drei Valenzen des Stickstoffs unter Umständen aus der Ebene heraus-treten und in den Ecken eines Tetraeders zur Wirkung kommen, in dessen vierter Ecke der Stickstoff selber steht. Unter dieser Voraussetzung wurde es ihm möglich, die Stereoisomerie der Oxime nicht auf eine Raumisomerie in Bezug auf den Kohlenstoff, sondern in Bezug auf den Stickstoff zu deuten, eine Auffassung, die durch alle weiteren Untersuchungen eine glänzende Bestätigung erfuhr. Die drei isomeren Oxime des Benzils waren nach der neuen Anschauung folgendermassen aufzufassen:

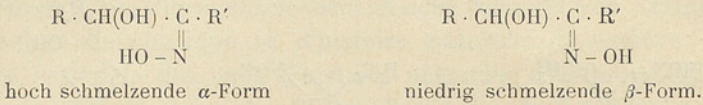


Zur Stereochemie des Kohlenstoffs trat damit diejenige des Stickstoffs. Es liessen sich gleich eine grosse Zahl anderer isomerer Stickstoffverbindungen voraussehen, in deren Molekeln die Gruppierung $\begin{matrix} \text{A} \\ \text{B} \end{matrix} \text{C} = \text{NX}$ vorkommt. Noch in der gleichen Arbeit gelang es Werner, das auf diese Weise vorausgesehene Isomere des Benzoidoxims aufzufinden. Später stellte er zwei isomere Stickstoffbenzyläther des Furfuraldioxims her, die er als geometrische Isomere in folgender Weise deutete:

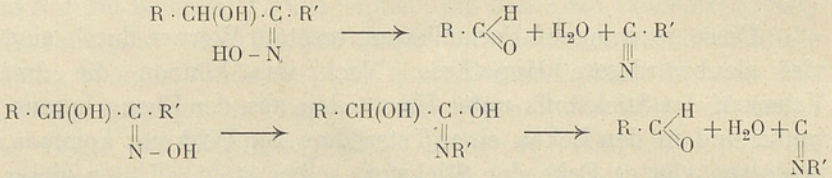


Der Konfigurationsaufklärung der isomeren α - und β -Benzoidoxime, α - und β -Furoïnoxime und Benzofuroïnoxime ist eine weitere Arbeit gewidmet. Mit Hilfe der *Beckmann'schen* Umlagerung wies Werner nach, dass bei den hochschmelzenden Formen das Hydroxyl

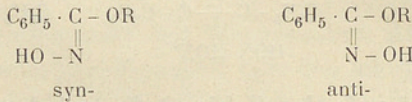
der Oximgruppe der Alkoholgruppe benachbart, bei den nieder schmelzenden Formen dagegen räumlich entfernt liegt:



Die α -Formen liefern bei der Umlagerung Nitrile, die β -Formen Carbylamine:

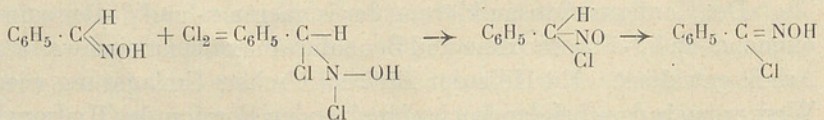


Die Alkyläther und andere Derivate der Benzhydroxamsäure, die schon seit längerer Zeit in isomeren Formen aufgefunden und von *Lossen* als physikalische Isomere angesprochen worden waren, erkannte *Werner* als geometrische Stickstoffisomere. Sie erhielten von ihm die Bezeichnung *syn*- und *anti*-Alkylbenzhydroximsäuren:



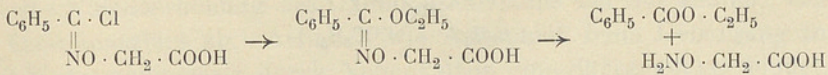
Auch hier gelang die Konfigurationsbestimmung mit Hilfe der *Beckmann*'schen Umlagerung, die *Werner* durch die Beobachtung, dass Benzolsulfonsäurechlorid in Pyridin ein ausgezeichnetes Umlagerungsmittel ist, sehr wesentlich bereicherte und erweiterte. Untersuchungen über stereoisomere Benzildioxime und Oxime anderer α -Diketone führten zur Auffindung der sog. „*Beckmann*'schen Umlagerung zweiter Art“.

In den sehr reaktionsfähigen Hydroximsäurechloriden wurde eine neue interessante Klasse organischer Stickstoffverbindungen aufgefunden. Sie bilden sich bei der Einwirkung von Chlor auf Aldoxime:



Bei der Leichtigkeit, mit der sie ihr Chloratom gegen andere Atomgruppen austauschen, sind sie für Synthesen wertvolle Ausgangsmaterialien.

Die Arbeiten über stereoisomere Oxime erwiesen sich noch in anderer Beziehung als fruchtbar. Ausgehend von der Benzylchloroximessigsäure hat Werner die Aethylbenzhydroximsäure und hieraus durch Spaltung mit Salzsäure den ersten Repräsentanten der Hydroxylaminfettsäuren, die Hydroxylaminessigsäure gewonnen:

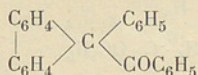


Durch analoge Darstellung der α -Hydroxylaminpropionsäure, Hydroxylaminbuttersäure und Hydroxylaminisobuttersäure wurde die neue Körperklasse weiter ausgebaut. Auch das interessante Aethylendihydroxylamin $\text{H}_2\text{NO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{ONH}_2$ verdankt seine Auffindung einer analogen Spaltungsreaktion.

Die Werner'schen Untersuchungen über die Körperklassen mit Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen haben nach dem soeben Ausgeführten somit zu wichtigen theoretischen Schlussfolgerungen und zu einer grossen Bereicherung des experimentellen Materials geführt. Sie konnten so grosse Erfolge nur dank der Unvoreingenommenheit ergeben, mit der Werner an diesen Stoff herantrat; so wurde es ihm leicht, alte, unrichtige Anschauungen zu entkräften und das grosse experimentelle Material einheitlich und richtig zu deuten. Wir müssen diese Arbeiten als seine bedeutendsten auf organischem Gebiete ansprechen.

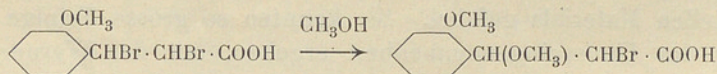
Eine gross angelegte Untersuchung der Werner'schen Schule befasst sich mit dem Studium der Phenanthrenderivate, die lange Zeit ein wenig beackertes Feld waren, denen aber wegen ihres Zusammenhanges mit Naturprodukten ein berechtigtes Interesse zukommt. Um auf diesem Gebiete erfolgreich weiterbauen zu können, wurden zunächst die z. T. recht ungenauen älteren Literaturangaben nachgearbeitet und dann eine grosse Zahl neuer Phenanthrenabkömmlinge hergestellt. Drei isomere Phenanthrensulfonsäuren wurden genauer studiert und ihre Alkalischemelze, die zu isomeren 2-, 3- und 10-Phenanthrolen führte, untersucht.

Die Behandlung dieser Oxykörper mit Ammoniak im Autoklaven gab Phenanthrylamine, die Destillation der Sulfonsäuren mit Kaliumcyanid Nitrile, und deren Verseifung Carbonsäuren. Nitro-, Amino-, Bromphenanthrene und Oxyphenanthrencarbonsäuren vermehrten die Ausbeute an neuen Körpern. Derivate des Phenanthrenchinons wurden gründlich studiert. Als 9,10-Diphenylphenanthren wurde ein Kohlenwasserstoff erkannt, der von *Klinger* und *Lonnes* zum ersten Mal aus Benzoylphenylfluoren



erhalten worden war und der das Produkt sehr interessanter intramolekularer Umlagerung darstellt.

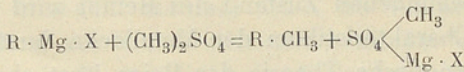
Durch Zufall wurde Werner darauf aufmerksam, dass ortho- und paraständige Alkoxygruppen α -ständiges Halogen, das in der Seitenkette des Benzolkerns steht, so aktivieren können, dass sich das Halogen schon durch Behandeln mit Alkoholen oder Wasser austauschen lässt. So gibt die o-Methoxydibromzimmtsäure mit Methylalkohol sehr glatt ein in der Seitenkette substituiertes Derivat:



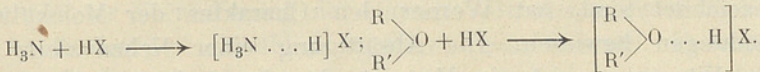
Aus dem Jahre 1899 stammt eine Arbeit, die sich mit Ringschlüssen unter Abspaltung aromatisch gebundener Nitrogruppen beschäftigt, eine solche über Nitroderivate des Azo-, Azoxy- und Hydrazobenzols, und endlich die für die Theorie wichtige Feststellung, dass nur die trans-Form der Hexahydroptalsäure in optisch aktive Formen gespalten werden kann, während dies bei der cis-Form nicht gelingt. Damit war auch der Nachweis erbracht, dass im Hexamethylenring die Kohlenstoffatome alle in einer Ebene liegen müssen, weil anderenfalls auch die Cis-Form Stereoisomere voraussehen lassen würde.

Die nähere Beschäftigung Werners mit Dimethylsulfat ergab zwei interessante Feststellungen: die Alkalisalze von Carbonsäuren lassen sich durch Einwirkung dieses Reagens sehr leicht in die Methylester verwandeln, und *Grignard'sche* Verbindungen setzen

sich mit ihm unter Bildung von Kohlenwasserstoffen um, wodurch eine neue Kohlenwasserstoffsynthese verwirklicht war:

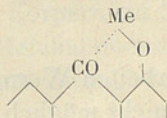


Für die Konstitutionsauffassung vieler Farbstoffklassen sind von grundlegender Bedeutung die von Werner entwickelten Anschauungen über die Oxoniumsalze. In konsequenter Erweiterung seiner Ammoniumtheorie lehnte er auch für die Oxoniumsalze eine Valenzerhöhung des Oxoniumsauerstoffs bei der Bildung des Oxoniumsalzes ab. Aehnlich wie Ammoniak beim Uebergang in ein Ammoniumsalz durch Nebervalenz eine Säuremolekel bindet, so verläuft nach Werner auch bei der Entstehung des Oxoniumsalzes der Salzbildungsprozess:



Diese Theorie, die sich in der Folgezeit als ausserordentlich brauchbar erwies und infolge ihres allgemeinen Anwendungsbereiches bald ihren Siegesmarsch antrat, gestattet uns heute, grosse Farbstoffklassen unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen. Werner selbst hat zu ihrer Stütze durch Entdeckung der Xanthonium- und Pyroniumsalze schönes experimentelles Material beigebracht.

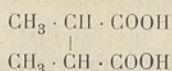
Die Farbstoffchemie verdankt Werner schliesslich auch noch die richtige Interpretation der Farblacke. Diese wurden von ihm als innere Metallkomplexsalze aufgefasst, in denen das Metall also gleichzeitig durch Haupt- und Nebervalenz gekettet ist. Als Beizenfarbstoff werden daher prinzipiell alle jene Verbindungen wirken können, bei denen eine salzbildende und eine Nebervalenzen betätigende Gruppe sich in solcher Stellung befinden, dass ein inneres Komplexsalz entstehen kann. Bei den als vorzügliche Beizenfarbstoffe bekannten o-Oxyanthrachinonen würde die Formulierung des Lackes nach Werner etwa folgendermassen sich gestalten:



Durch die Nebenvalenzbildung des Metalls findet die Tiefe der Farbe des Lackes eine befriedigende Erklärung und durch den doppelt gebundenen Zustand des Metalls wird die Beständigkeit, die ein Charakteristikum der Metallacke darstellt, verständlich. Die Werner'sche Theorie der Beize lässt aber des weitern voraussehen, dass auch zahlreiche farblose Verbindungen, hinter denen man bisher keine Beizenfarbstoffe vermutete, solche sein könnten. Das Experiment gab die Bestätigung. Auf *Scheurer*-Beizen gaben viele 1,3-Diketone Färbungen. Es müssen dabei innere Komplexsalze sich bilden, wie sie Werner zum ersten Mal bei den Acetylacetonverbindungen des Platins (1901) mit Sicherheit nachgewiesen hat.

Für die Additionsverbindungen zahlreicher Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen und Aminen, die durch intensive Farben ausgezeichnet sind, hat Werner den Charakter der Molekülverbindungen bewiesen. Die Absättigung einer Nebenvalenz an der Nitrogruppe ist ein Moment, das das Auftreten der Farbe hervorruft.

Eine der letzten Arbeiten Werner's (1912) berichtet uns über die geglückte Spaltung der racemischen Dimethylbernsteinsäure

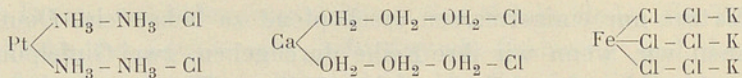


die ihm mit Hilfe der optisch aktiven Tri-äthylendiaminkobaltibase gelang. Diese Mitteilung ist nicht nur insofern von grösstem Interesse, als sie unsere recht mangelhaften Kenntnisse über die aktiven Kohlenstoffverbindungen mit zwei gleichen Kohlenstoffatomen erweitert (frühere Versuche zur Spaltung der Dialkylbernsteinsäuren waren fehlgeschlagen), sie zeigt uns auch eine sehr schöne, praktische Anwendungsmöglichkeit der optisch aktiven Kobaltbasen. Wir müssen auch hier der glücklichen Hand Werners, die überall souverän das Experiment beherrschte, unsere grösste Bewunderung zollen.

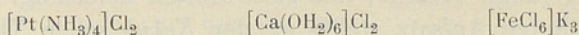
Die anorganischen Arbeiten Werner's sind so zahlreich und verschiedenartig, dass es nicht möglich ist, sie im Rahmen dieses

Aufsatzes nur einigermaßen erschöpfend zu behandeln. Deutlich können wir, wenn wir ihre Reihe durchgehen, zwei Gipfelpunkte erkennen: der eine fällt ins Jahr 1893, wo Werner mit der Abhandlung „Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen“, die Grundlage schafft für die neue Konstitutionsauffassung und die Klassifizierung anorganischer Körper, der zweite Höhepunkt liegt in der (1911) durchgeführten Spaltung der Kobaltiake in ihre optisch aktive Formen, die als ein letzter und glänzendster Beweis für die Richtigkeit der Koordinationstheorie Werners Lebenswerk eine gewisse natürliche Vollendung gibt. Aber auch zwischen diesen beiden Kulminationspunkten liegen Jahre, die uns überaus wichtige Arbeiten und Funde gebracht haben.

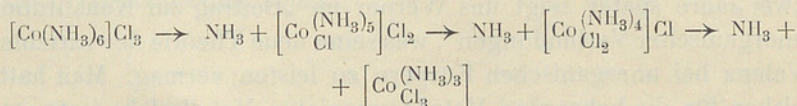
Im Jahre 1891 erschien aus Werner's Feder der Aufsatz „Theorie der Affinität und Valenz“. Die anorganische Chemie war seit der Formulierung der starren Valenzlehre durch *Kekulé* im Laufe der Zeit allmählich in dieser Fessel erstarrt. Es waren ihr durch die starre Valenzlehre Ketten umgelegt worden, welche sie ihrer Weiterentwicklung beraubten, die es ihr unmöglich machten, das immer grösser werdende experimentelle Material zu sichten und nach einheitlichen Gesichtspunkten aufzufassen. Da war es der junge Werner, der diese Ketten zerschlug. In jenem oben erwähnten Aufsatz stellte er der *Kekulé'schen* Theorie die Auffassung entgegen, die Valenz sei nicht eine gerichtete Einzelkraft, sondern eine Energiegrösse, welche an der Oberfläche der kugelig gedachten Atome wirkend, in verschiedenster Weise aufteilbar sei, so dass sie sich in stärkere und schwächere, in zahlreiche oder weniger zahlreiche Valenzeinheiten zerlegen kann. Diese neue Anschauung finden wir zunächst auf die Affinitätsverhältnisse beim Kohlenstoff angewandt. Eine neue Erklärung der Benzolformel, des unterschiedlichen Verhaltens der ortho-, meta- und para-Stellungen, eine neue Interpretation organischer Konfigurationsformeln und eine Erklärung stereochemischer Umlagerungen waren die ersten Früchte dieser Arbeit. Aber schon zwei Jahre später zeigt uns Werner im „Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen“, was seine neue Theorie der variablen Valenz bei anorganischen Körpern zu leisten vermag. Man hatte bisher für die bekannten Metallammoniake, Metallsalzhydrate und Metaldoppelsalze unter dem Zwang der starren Valenzlehre sog. Kettenformeln aufgestellt:



gegen welche die allergrössten Bedenken aufkommen mussten, da sie für die tatsächlichen Eigenschaften solcher Körper keine Erklärung geben konnten. Werner lehnte sie auf Grund sorgfältiger eigener Experimentaluntersuchungen und im Sinn seiner nicht-starren Valenzlehre ab und gab uns dafür die „Koordinationsformeln“. Die Koordinationstheorie sagt aus, dass in anorganischen Molekeln die verschiedenartigsten Atome und Atomgruppen sich um ein als Zentrum wirkendes Atom (meist Metallatom) räumlich anordnen. Die Zahl der Atomgruppen, die im Maximum um das Zentralatom Platz finden, ist die Koordinationszahl. Die koordinativ gebundenen Atomgruppen haben keinen Ionencharakter, sie sind fest mit dem Koordinationszentrum verkettet. Ausserhalb dieses als „innere oder erste Sphäre“ bezeichneten Komplexes stehen die ionogenen Reste. Durch diese ebenso einfachen als einleuchtenden Vorstellungen wurde es nun auf einmal möglich, alle jene gezwungenen Kettenformeln der Metallammoniake, Doppelsalze, Metallsalzhydrate etc. durch ungezwungene Bilder zu ersetzen:



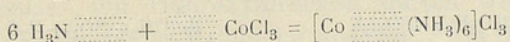
Um die Richtigkeit dieser Anschauung zu beweisen, hat Werner, z. T. in Gemeinschaft mit Schülern, zahlreiche Experimentaluntersuchungen angestellt. Er wies mit *Miolati* durch Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Metallammoniak nach, dass bei Austritt einer Ammoniakmolekel immer ein Säurerest seinen Ionencharakter verliert, was nur verständlich wird, wenn er aus der zweiten Sphäre in die innere übertritt. Die ausgetretene Ammoniakmolekel musste also tatsächlich vorher mit dem Zentralatom nicht-ionogen verbunden gewesen sein. Ihr Austritt liess sich durch folgende Bilder veranschaulichen:



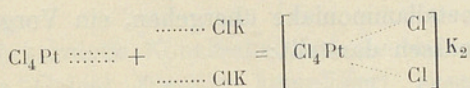
Der letzte Komplex, das Trichlorotriamminkobalt, leitet den elektrischen Strom in wässriger Lösung überhaupt nicht mehr,

eine Bestätigung der Auffassung, dass in ihm alle Gruppen in direkter Bindung mit dem Kobalt stehen.

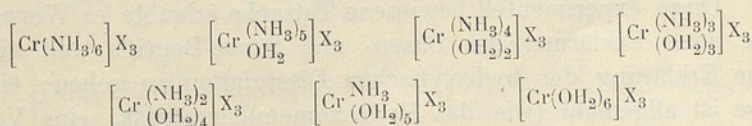
Wie aber kam die Vereinigung von Ammoniak mit Kobaltchlorid, wie diejenige von Kaliumchlorid mit Platinchlorid zu solchen Koordinationsverbindungen zustande, wo man doch alle diese Molekeln im chemischen Sinn als gesättigt angesehen hatte? Werner entwickelt uns auch hier eine neue Vorstellung. Die Molekeln, welche durch gegenseitige Affinitätsabsättigung von Atomen entstanden sind, können wir als Gebilde auffassen, die zwar nicht mehr genügend freie Affinität haben, um noch ein weiteres Atom zu binden, bei denen diese Affinität aber noch ausreicht, um andere, auch schwach ungesättigte Molekeln abzusättigen. So gehen vom Kobaltatom des Kobaltchlorids noch „Nebervalenzen“, „Restaffinitäten“ aus, welche die Ammoniakmolekeln einfangen und in die innere Sphäre ziehen: es bilden sich die Einlagerungsverbindungen:



Das Platinchlorid entwickelt am Platin noch Nebervalenz, und lagert damit 2 Mol. Kaliumchlorid an: es entsteht eine Anlagerungsverbindung:

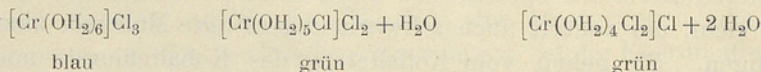


Zwei grosse Körperklassen sehen wir damit entstehen: die anorganischen Einlagerungs- und Anlagerungsverbindungen, deren experimentellem Studium Werner viele Jahre seiner Forschertätigkeit gewidmet hat. Viel chemisches Neuland wurde hierbei erschlossen. Die meisten Metallsalzhhydrate wurden als Einlagerungsverbindungen erkannt, in denen die Wassermolekeln die gleiche Rolle spielen wie die Ammoniakmolekeln in den Metallammoniak. Das erhellt daraus, dass sich die Ammoniakreste in gewissen Metalliaken sukzessive durch H₂O-Molekeln ersetzen lassen. Dabei gewinnt man sehr interessante Übergangsreihen, von denen als Beispiel die folgende angeführt sei:

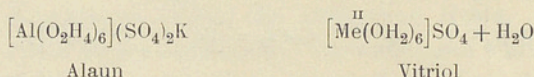


Werner selbst hat aus dieser Reihe die Triaquotriammin- und Tetraquodiamminsalze entdeckt.

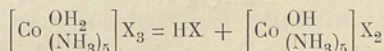
Dass die Metallsalzhdrate den Metallammoniaken entsprechen, geht ferner aus dem Umstand hervor; dass in ihnen bei Austritt jeder Wassermolekel ein Säurerest die Ionenfunktion einbüsst, wie dies bei Ammoniakaustritt aus Metallammoniaken der Fall ist. Wohl das hübscheste Beispiel, das Werner hierfür beibringen konnte, sind die drei isomeren Hexaquo-chromchloride, die 3, 2, und 1 ionisiertes Chlor enthalten und daher folgendermassen zu formulieren sind:



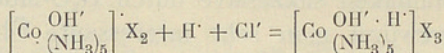
Für die Alaune, Vitriole gab die neue Konstitutionsauffassung der Metallsalzhdrate ungezwungene Formeln:



Werner fand, dass manche Aquometallammoniake die Fähigkeit haben, sauer zu reagieren und unter Verlust von Säure in sog. Hydroxometallammoniake übergehen, ein Vorgang, der sich uns folgendermassen darstellt:

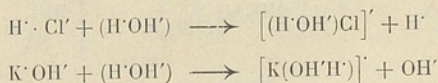


Diese Hydroxoverbindungen sind sehr interessante Körper, denen Werner ein eingehendes Studium angedeihen liess. Sie sind, je nach der Natur des Zentralatoms und der damit verbundenen Gruppen neutral oder mehr oder weniger starke Basen, die sich mit Säuren unter Salzbildung vereinigen. Diese Salzbildung kommt dadurch zustande, dass die basische OH'-Gruppe die Wasserstoffionen addiert:

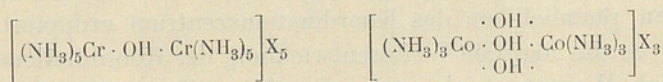


Diese experimentell bewiesene Tatsache erlaubte es Werner, eine neue Erklärung des Basen- und Säure-Begriffs und eine neue Erklärung der hydrolytischen Dissoziation zu geben: eine Base ist allgemein (wie das Hydroxometallammoniak) eine Ver-

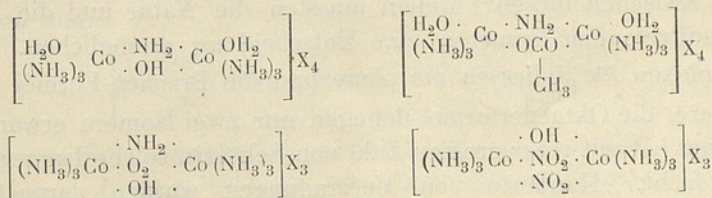
bindung, welche aus dem Wasser die Wasserstoffionen aufnimmt und damit die Hydroxylionenkonzentration erhöht. Eine Säure wird umgekehrt in Wasser die OH'-Ionen kettten und damit die Wasserstoffionenkonzentration heraufsetzen. Gegenüber der alten Auffassung der Säuren und Basen bietet die Werner'sche somit das Neue, dass die überschüssigen Wasserstoffionen der wässerigen Säure, bezw. die überschüssigen OH'-Ionen des wässerigen Alkalis, nicht durch „Dissoziation“ dieser Körper entstehen, sondern aus dem Wasser stammen, durch dessen Zerfall sie sich bildeten:

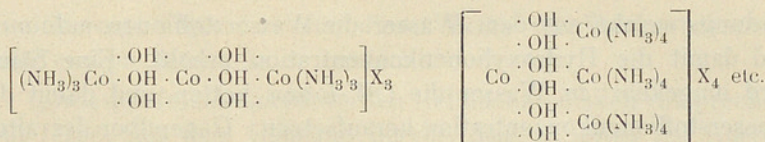


Die Bearbeitung der Hydroxometallammoniake führte Werner zur Auffindung von komplizierten Verbindungen, in denen eine bis sechs Hydroxylgruppen zwei und mehr Metallatome verbinden. Diese „Ol-Salze“ mit Hydroxylbrücken dürfen wir als Grundglieder der mehrkernigen Metalliake ansehen. Als Beispiele seien angeführt:

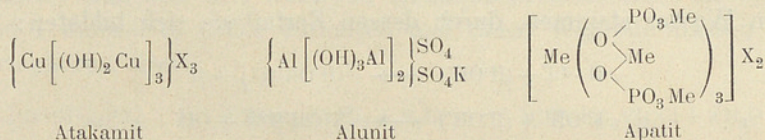


Die mehrkernigen Kobaltiake sind heute bereits ein wohl durchforschtes Gebiet äusserst kompliziert zusammengesetzter anorganischer Verbindungen. Wir staunen, wie schnell es Werner gelungen ist, auch da ein überreiches Tatsachenmaterial zu schaffen und mit klarem Blick zu ordnen. Nicht nur Ol-Brücken, auch Amino-, Imino-, Superoxyd-, Formiato-, Acetato-Brücken und andere konnten in kunstvollem Experiment zwischen den Metallkernen gebaut werden. An den zweiten Kern schloss sich ein dritter und ein vierter an. Um einen Begriff von der Mannigfaltigkeit solcher komplizierter Molekeln zu gewinnen, seien folgende Fälle hervorgehoben:

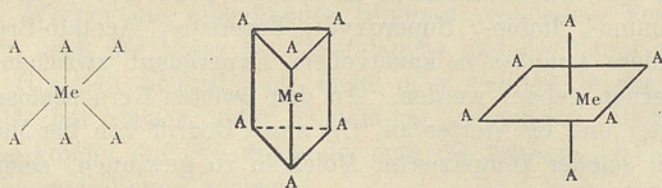




Eine grosse Zahl von Mineralien sind den mehrkernigen Metallsalzen zuzuzählen; der Atakamit, der Alunit, die Apatite gehören hierher:

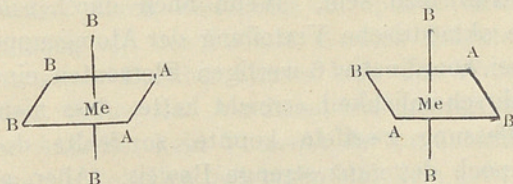


Bei der Durchsicht der bekannten anorganischen Molekülverbindungen fiel es Werner sehr bald auf, dass die Koordinationszahl nicht alle beliebigen Zahlen annehmen kann, sondern dass sie bei der grossen Mehrzahl der Zentralatome 6, bei einigen wenigen 4 (Kohlenstoff, Bor, zweiwertiges Platin), sehr selten auch 8 (Wolfram und Molybdän) sein kann. Da nun diese Gruppen räumlich um das Koordinationszentrum gruppiert sind, so war es die logische Weiterentwicklung der Koordinationslehre, dass sich Werner gleich auch eine Vorstellung von der räumlichen Lage der in erster Sphäre gebundenen Gruppen schuf. Bei den am häufigsten beobachteten Komplexen mit der Koordinationszahl 6 waren drei Möglichkeiten zu diskutieren: die plane, die prismatische oder die oktaëdrische Atomgruppierung:

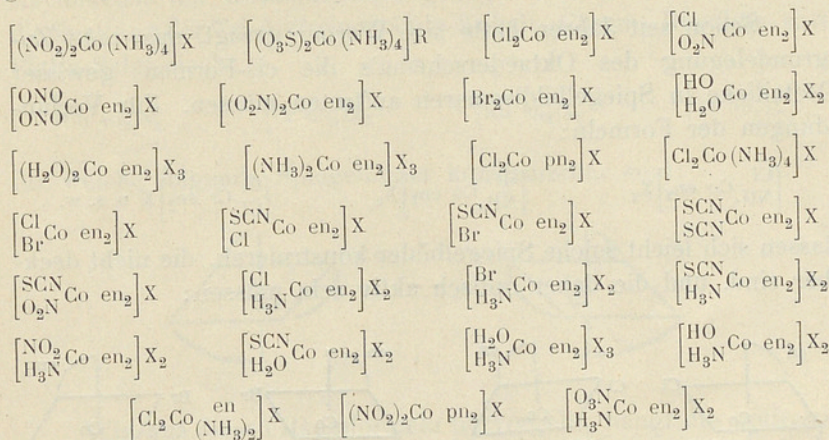


Zwischen diesen Formeln mussten die Natur und die Zahl der auftretenden Isomeren eine Entscheidung ermöglichen. Bei Komplexen $\left[\text{Me} \begin{array}{c} A_2 \\ B_4 \end{array} \right]$ liessen die plane und die Prismen-Formel je 3 Isomere, die Oktaëderformel dagegen nur zwei Isomere erwarten. Werner hat mit einer grossen Zahl von Schülern solche Isomerieen untersucht. Hunderte von Verbindungen wurden dargestellt.

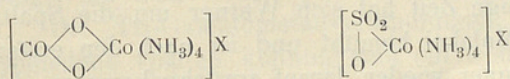
Dabei konnten, wenn der Komplex der vorstehenden Formel entsprach, immer zwei, aber nur zwei Isomere erhalten werden, weshalb der Oktaëderformel der höchste Grad von Wahrscheinlichkeit zugebilligt werden musste. Die beiden Isomeren sind als cis- und trans-Formen anzusprechen:



Es sind allein beim Kobalt heute nicht weniger als 27 solcher geometrisch-isomeren Reihen bekannt, nämlich



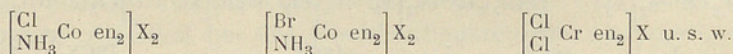
Die isomeren Reihen unterscheiden sich oft schon äusserlich durch ihre Farben und die Krystallgestalt. Sie zeigen aber auch bei chemischen Umsetzungen, wie dies bei geometrischen Isomeren zu erwarten ist, häufig ein unterschiedliches Verhalten. Die Konfigurationsbestimmung ist in den meisten Fällen geglückt. Werner ging dabei von den Carbonato- oder Sulfito-Tetramminkobaltsalzen aus:



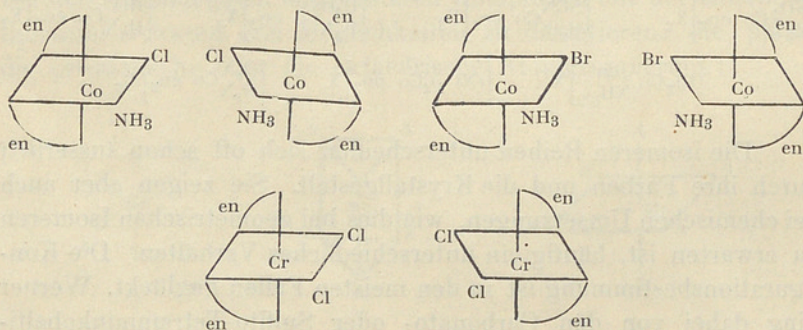
in denen der Carbonato- bzw. Sulfitorest unzweifelhaft zwei cis-Stellungen besetzt, weil, ähnlich wie in der organischen Chemie,

nur die cis-Stellung aus sterischen Ursachen zur Ringbildung befähigt erscheint. Durch Ersatz der Carbonato- und Sulfito- gruppen müssen daher cis-Formen resultieren. Werner erhielt dabei immer die sog. Violeoreihen, für die somit die cis-Konfiguration nachgewiesen war. Die isomeren Praseoreihen mussten dann die trans-Formen sein. Wenn auch durch solche Untersuchungen die oktaëdrische Verteilung der Atomgruppen um das Zentralatom bei koordinativ 6-wertigen Elementen einen solchen Grad von Wahrscheinlichkeit erreicht hatte, dass niemand mehr an dieser Auffassung zweifeln konnte, so fehlte doch letzten Endes immer noch der ganz strenge Beweis. Aber auch dieser ist Werner schliesslich in einer Vollkommenheit gelungen, die uns diese Gabe Werner'schen Geistes zu einer der allerschönsten gestaltet.

Schon seit Jahren hatte sich Werner gesagt, dass unter Zugrundelegung des Oktaëderschema's die cis-Formen gewisser Metallieke in Spiegelbildisomeren auftreten müssen. Für Verbindungen der Formeln:

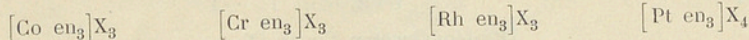


lassen sich leicht solche Spiegelbilder konstruieren, die nicht deckbar sind, und die daher optisch aktiv sein müssen:

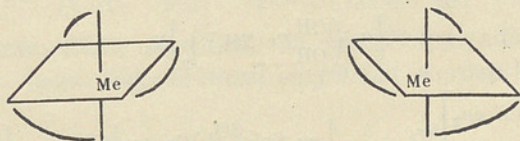


Sehr lange Zeit hat sich Werner um die Spaltung solcher racemischer Molekel bemüht und ist nach den ersten negativen Versuchen immer wieder darauf zurückgekommen, bis ihm 1911 endlich die erste Spaltung bei den 1,2-Chloro-ammin-diäthylen-diaminkobaltisalzen glückte. Diese Entdeckung, die an den

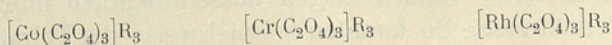
innersten Grundfesten der Chemie rüttelte, war in verschiedener Hinsicht eine Grosstat. Mit ihr war die Oktaëderformel der Metalllake mit koordinativ sechswertigen Zentren endgültig bewiesen, denn nur sie konnte die optische Isomerie erklären. Die cis-Konfiguration der spaltbaren Violeosalze war sichergestellt, die Praseosalze, deren Zerlegung in optisch aktive Isomere in Übereinstimmung mit der Theorie niemals glückte, mussten die Transformen sein. Darüber hinaus kam der Werner'schen Entdeckung aber weiter das Verdienst zu, gezeigt zu haben, dass die optische Aktivität kein Vorrecht der organischen Materie ist, sondern dass sie bei allen beliebigen Molekeln auftreten kann, für die man Bild und Spiegelbild zu konstruieren imstande ist. Ein sog. asymmetrisches Zentralatom ist hierfür nicht notwendig, die Asymmetrie der Gesamtmolekel genügt. Das wies Werner durch die Spaltung der Tri-Aethylendiamin-Kobalt-, Chrom-, Rhodium- und Platin-Salze nach:



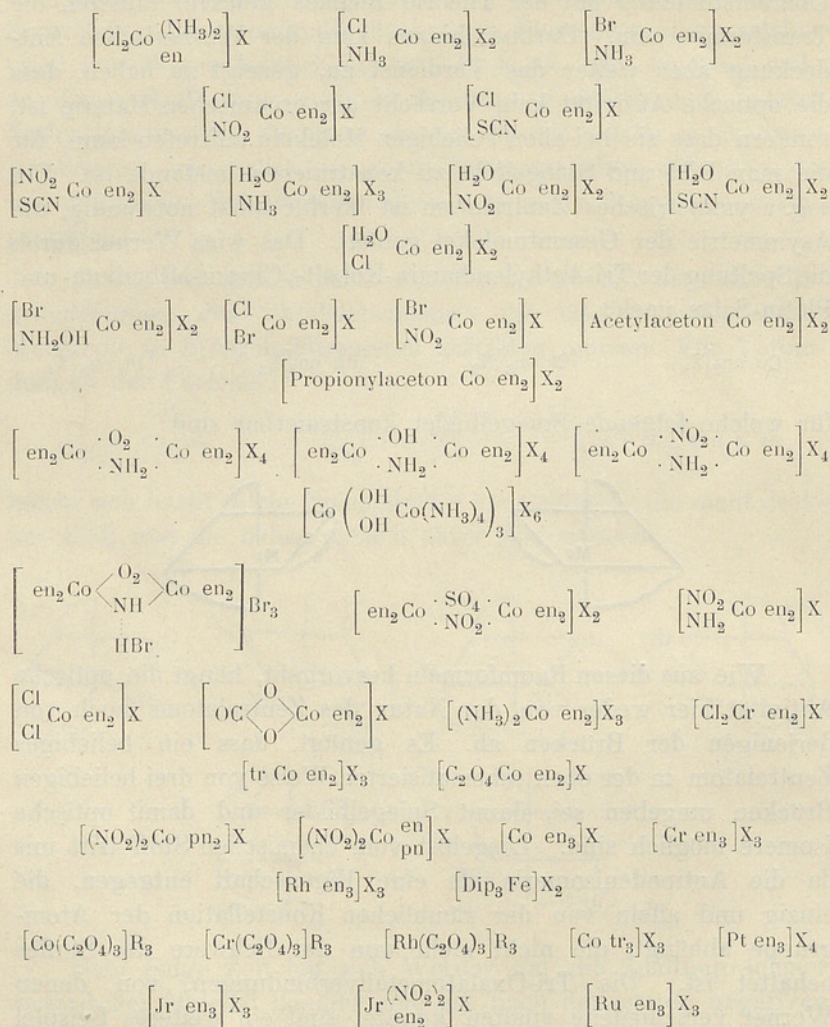
für welche folgende Spiegelbilder konstruierbar sind:



Wie aus diesen Raumformeln hervorgeht, hängt die optische Aktivität hier weder von der Natur des Zentralatoms noch von derjenigen der Brücken ab. Es genügt, dass ein beliebiges Zentralatom in der oben schematisierten Weise von drei beliebigen Brücken umgeben sei, damit Spiegelbilder und damit optische Isomere möglich sind. Lösungslöst vom chemischen Stoff tritt uns da die Antipodenisomerie als eine Eigenschaft entgegen, die einzig und allein von der räumlichen Konstellation der Atomgruppe abhängt, die nicht mehr von der Schwere des Stoffes behaftet ist. Die Tri-Oxalatometallverbindungen, von denen Werner verschiedene spalten konnte, sind ein weiteres Beispiel hierfür:



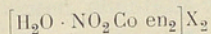
Immer, wenn Werner ein neues Gebiet erschloss, baute er es in unglaublich kurzer Zeit aus. So geschah es auch mit den optisch aktiven anorganischen Verbindungen. Es sind heute, 8 Jahre nach der Spaltung der Chloro-ammino-diäthylendiamin-kobaltisalze bereits über 40 Verbindungsreihen in aktive Formen zerlegt. Sie seien im Folgenden zusammengestellt:



Manche dieser Reihen zeigen ausserordentlich interessante Isomerieverhältnisse. So konnten beispielsweise die Tetraäthylen-

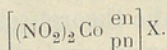
diamin- μ -amino-nitro-dikobaltisalze ausser in der racemischen und den beiden aktiven Formen auch noch in einer nicht spaltbaren Mesoform gewonnen werden, die der Mesoweinsäure entspricht und somit durch intramolekulare Kompensation inaktiv ist.

Andere Reihen, wie die optisch aktiven Chloronitrodiäthylen-diaminkobaltisalze verändern in wässriger Lösung schnell ihr Drehungsvermögen; der Endwert ist schliesslich doppelt so gross wie der Anfangswert. Diese Salze zeigen somit ähnlich wie der Traubenzucker Mutarotation. Diese beruht darauf, dass die Chloronitrodi-äthylen-diaminsalze in Nitroaquosalze

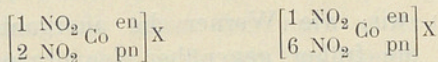


übergehen.

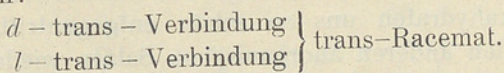
Wie mannigfaltig die Isomerieerscheinungen bei Kobaltien sein können, hat uns Werner in einer schönen Untersuchung über die Dinitro-äthylen-diamin-propylen-diaminkobaltisalze gezeigt



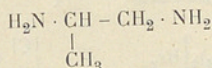
Diese sind in cis- und trans-Form bekannt:



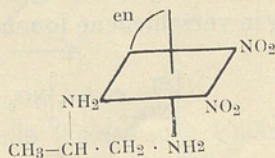
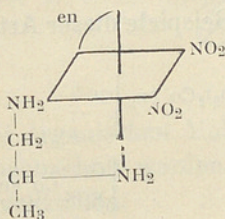
Die trans-Reihe existiert, da das Propylen-diamin inaktiv oder rechts- bzw. links-drehend eingeführt werden kann, in drei Isomeren:



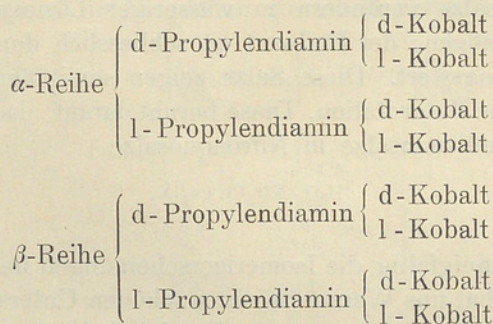
Die cis-Form muss, je nach der Stellung der Methylgruppe des Propylen-diamins



im komplexen Radikal aus 2 Reihen bestehen, die Werner als α und β -Flavoreihen unterscheidet.

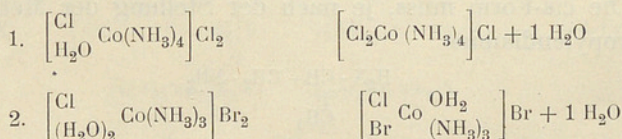


In beiden Reihen kann sowohl das *d*- als auch das *l*-Propylendiamin am Aufbau teilnehmen. Jede Flavoreihe kann aber auch in Bezug auf das zentrale Kobaltatom in Bild und Spiegelbild auftreten, so dass folgende Isomere theoretisch vorausgesagt werden können:

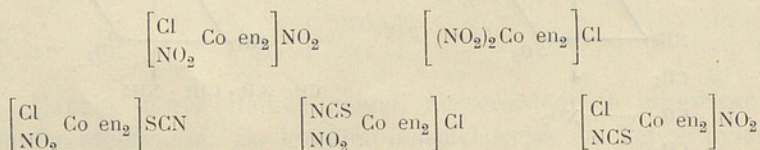


Das Experiment hat die theoretische Voraussetzung bestätigt: im Werner'schen Laboratorium sind alle 8 optisch isomeren Flavoreihen, dazu die beiden möglichen Racemate hergestellt worden.

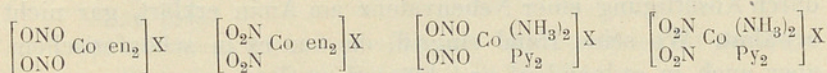
So sehen wir, wie Werner die anorganischen Isomererscheinungen, die früher gegenüber den organischen ganz zurücktraten, bis in die feinsten Details ausbaut und klarlegt. Eine grosse Zahl ganz neuartiger Isomerieen wird aufgefunden und gedeutet. Die Hydratisomerie, die bei den oben erwähnten Chromichloridhexahydraten uns so schön entgegentritt, finden wir auch bei vielen anderen anorganischen Salzen wieder.



Die eigentümliche Ionisationsmetamerie beruht darauf, dass Verbindungen von gleicher Zusammensetzung in wässriger Lösung in verschiedene Ionen zerfallen. Beispiele dieser Art wären:

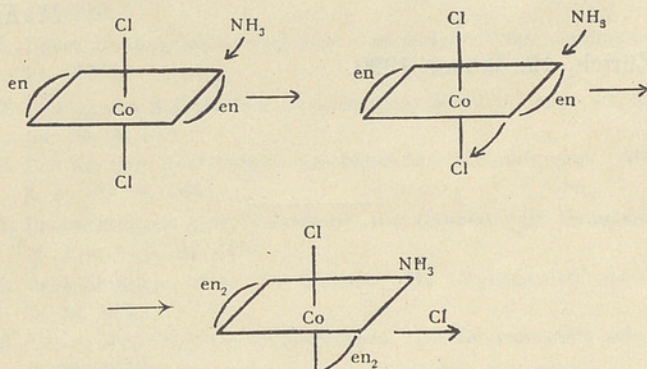


Die Salzisomerie kommt namentlich bei Derivaten der salpetrigen Säure und der Rhodanwasserstoffsäure vor, welche bekanntlich auch strukturverschiedene organische Abkömmlinge geben. In anorganischen Molekeln hat Werner solche Isomerieerscheinungen untersucht. Salzisomer sind u. a. folgende Nitrito- und Nitro-Kobaltiake



Über anorganische Strukturisomerie, koordinative Stellungsisomerie, Polymerie etc. liegen ebenfalls wichtige Untersuchungen vor. Sie sind übersichtlich zusammengestellt in Werner's Handbuch „Neuere Anschauungen in der anorganischen Chemie“.

Die Beschäftigung mit den Substitutionsvorgängen in optisch-aktiven Kobaltiaken veranlasste Werner zu einer neuen Deutung der *Walden'schen Umkehrung*: Der Eintritt eines Substituenten in eine Molekel erfolgt infolge der anziehenden Wirkung des Zentralatoms und findet in der Richtung statt, in welcher diese anziehende Kraft wirkt. Der Austritt der Atomgruppe, welche substituiert werden soll, kann aber nach einer ganz anderen Richtung erfolgen. Daher kann es vorkommen, dass das neu eingetretene Atom manchmal räumlich eine andere Stellung einnimmt als das ausgetretene, was zu einer *Walden'schen Umkehrung* führen muss. Ein Bild erläutert uns den Vorgang.



Bei organischen Molekeln, wo die *Walden'sche Umkehrung* zuerst beobachtet worden ist, wird sich der Substitutionsvorgang analog vollziehen.

So sehen wir, wie den verschiedenartigsten Gebieten unserer Wissenschaft durch die Arbeiten Alfred Werners Anregung und Bereicherung zu Teil wurde. Eine grosse Zahl wichtiger praktischer und theoretischer Arbeiten konnte im Rahmen dieses Aufsatzes kaum gestreift werden. Noch wurde z. B. seine bekannte Ammoniumtheorie, welche das Zustandekommen der Ammonsalze durch Absättigung einer Nebenvalenz am Amin erklärt, gar nicht erwähnt. Wo seine Hand eingriff, da war es in schöpferischem, aber auch in ordnendem und klärendem Sinne.

Nicht nur Stereochemie und anorganische Chemie zehren heute an seinen Ideen, diese haben auch auf die organische Richtung, die Elektrochemie und Mineralogie befruchtend gewirkt. Und seit einigen Jahren bilden sie in der Physik den Grundstock für die modernen Untersuchungen über die Krystalle. Die Tetraëder-, Oktaëder- und Würfelmodelle, die Werner für die Einlagerungs- und Anlagerungs-Verbindungen konstruierte, sie treten uns, ins riesenhafte vergrössert, in den Krystallen wieder entgegen, wo Atomkomplexe und Molekeln zu unendlich viel grösseren Einlagerungs- und Anlagerungsgebilden vereinigt sind.

Wir stehen bewundernd vor dem Lebenswerk des Meisters, der uns in der kurzen Zeit seines Lebens überreich mit Gaben seines grossen Geistes beschenkt hat. Wir sind stolz, dass er unser war; unser tiefer, unauslöschlicher Dank wird ihm bleiben.

P. Karrer.

Zürich, 12. Januar 1920.

Publikationen:

- 1890 1. Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen. (In Gemeinschaft mit *Hantzsch.*) B. **23**, 11.
 2. Bemerkungen über stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen. (In Gemeinschaft mit *Hantzsch.*) B. **23**, 1243.
 3. Ueber ein zweites Benzoinoxim. B. **23**, 2333.
 4. Ueber zwei stereochemisch isomere Derivate des Furfuraldoxims. B. **23**, 2336.
 5. Bemerkungen über stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen. (In Gemeinschaft mit *Hantzsch.*) B. **23**, 2764.
 6. Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen. Dissertation Zürich 1890.
- 1891 7. Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz. Vierteljahrsschrift der Zürch. Naturf. Ges. **36**, 1.
- 1892 8. Sur un nitrate basique de calcium. A. Ch. [6] **27**, 570.
 9. Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure. B. **25**, 27.
- 1893 10. Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure. B. **26**, 1562.
 11. Ueber Hydroxylamin-essigsäure und Derivate derselben. B. **26**, 1567.
 12. Entgegnung. (In Gemeinschaft mit *Hantzsch.*) B. **26**, 2069.
 13. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbinden. Z. an. Ch. **3**, 267.
 14. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (In Gemeinschaft mit *Miolati.*) Z. ph. Ch. **12**, 35. G. **24** (II) 1.
- 1894 15. Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (II. Abhandlung.) (In Gemeinschaft mit *Miolati.*) Z. ph. Chem. **14**, 506. G. **24** (II) 1.
 16. Ueber Benzhydroximsäurechlorid. (In Gemeinschaft mit *H. Buss.*) B. **27**, 2193.
 17. Ueber Hydroximsäurechloride und ihre Umwandlungsprodukte. B. **27**, 2846.
 18. Ueber Hydroxylamin-essigsäure und α -Hydroxylamin-propionsäure. B. **27**, 3350.
- 1895 19. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen (II. Mittlg.) Z. an. Ch. **8**, 153.
 20. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (III. Mittlg.) Z. an. Ch. **8**, 189.
 21. Beobachtungen über Benzyläther von Oximen. (In Gemeinschaft mit *H. Buss.*) B. **28**, 1278.
 22. Beobachtungen über Nitrolsäuren. (In Gemeinschaft mit *H. Buss.*) B. **28**, 1280.
 23. Ueber Hydroxylamin-isobuttersäure. (In Gemeinschaft mit *F. Bial.*) B. **28**, 1374.
 24. Ueber sogenannte amidochromsaure Salze. (In Gemeinschaft mit *A. Klein.*) Z. an. Ch. **9**, 291.
 25. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (IV. Mittlg. 1. Theorie der Oxyalze.) Z. an. Ch. **9**, 382.

- 1896 26. Ueber eine eigentümliche Klasse von Platinverbindungen und die sogenannten isomeren Platosoxalsäuren. *Z. an. Ch.* **12**, 46.
27. Ueber Chlorosalze. *Vierteljahrsschr. d. Zürch. Naturf. Ges.* **41**, 254.
28. Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure. (III. Mittlg.) *B.* **29**, 1146.
29. Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure. (In Gemeinschaft mit *J. Subak.*) *B.* **29**, 1153.
30. Ueber Aethylen-dihydroxylamin. (In Gemeinschaft mit *A. Gemeseus.*) *B.* **29**, 1161.
31. Ueber α -Hydroxylamin-buttersäure. (In Gemeinschaft mit *R. Falck.*) *B.* **29**, 2654.
32. Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (In Gemeinschaft mit *Miolati.*) *Z. ph. Ch.* **21**, 226.
- 1897 33. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (V. Mittlg.) Die Kobaltammoniakverbindungen und ihre Nomenklatur. *Z. an. Ch.* **14**, 21.
34. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (VI. Mittlg.) Ueber 1,6-Dichlorotetramminkobaltisalze (Chloropräseosalze). *Z. an. Ch.* **14**, 28.
35. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (VII. Mittlg.) Ueber die Molekulargrösse anorganischer Salze. *Z. an. Ch.* **15**, 1.
36. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (VIII. Mittlg.) Ueber die *Anderson'sche* Reaktion. *Z. an. Ch.* **15**, 123.
37. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (IX. Mittlg.) Ueber Triammin- und Diamminkobaltisalze. *Z. an. Ch.* **15**, 123.
38. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (X. Mittlg.) Ueber ammoniakalische Chromsulfoeyanverbindungen und Stereoisomerie bei denselben. *Z. an. Ch.* **15**, 243.
- 1898 39. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XI. Mittlg.) Ueber komplexe Kobaltammoniakverbindungen. *Z. an. Ch.* **16**, 109.
40. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XII. Mittlg.) Ueber Oxykobaltiake und Anhydrooxykobaltiake. *Z. an. Ch.* **16**, 245.
41. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XIII. Mittlg.) Ueber Sulfitkobaltamminverbindungen. *Z. an. Ch.* **16**, 398.
42. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XIV. Mittlg.) Ueber Molekülverbindungen der Zinntetrahalogenide und der Zinnalkyle. *Z. an. Ch.* **17**, 82.
- 1899 43. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XV. Mittlg.) Ueber Chlorosalze. *Z. an. Ch.* **19**, 158.
44. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XVI. Mittlg.) Ueber komplexe Kobaltammoniakverbindungen. *Z. an. Ch.* **21**, 96.
45. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XVII. Mittlg.) Ueber Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze $(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{O}_4 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix})\text{X}$. *Z. an. Ch.* **21**, 145.
46. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XVIII. Mittlg.) Ueber Aethyldiamin- und Propyldiaminverbindungen von Salzen zweiwertiger Metalle. *Z. an. Ch.* **21**, 201.

47. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XIX. Mittlg.)
 Ueber Platinosalatoverbindungen. Z. an. Ch. **21**, 377.
48. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XX. Mittlg.)
 Ueber Rhodanatokobaltiake und strukturisomere Salze. Z. an. Ch.
22, 91.
49. Ueber Umlagerungen in der Benzhydroximsäuregruppe. (In Gemein-
 schaft mit *W. Skiba*) B. **32**, 1975.
50. Ueber o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid und Umwandlungsprodukte
 desselben. (In Gemeinschaft mit *Ch. Bloch*.) B. **32**, 1985.
51. Ueber Ringschlüsse unter Abspaltung aromatisch gebundener Nitro-
 gruppen. (In Gemeinschaft mit *Th. Herberger*.) B. **32**, 2686.
52. Ueber die optisch aktiven trans-Hexahydrophthalsäuren. (In Gemein-
 schaft mit *H. E. Conrad*) B. **32**, 3046.
53. Ueber Nitroderivate des Azo-, Azoxy- und Hydrazo-Benzols. (In Ge-
 meinschaft mit *E. Stiasny*.) B. **32**, 3256.
- 1901 54. Ueber die Hydrate des Chromchlorids. (In Gemeinschaft mit *A.*
Gubser.) B. **34**, 1579.
55. Ueber stereoisomere Kobaltverbindungen. B. **34**, 1705.
56. Ueber stereoisomere Dinitrodiäthylendiamin-Kobaltsalze $\left(\text{Co} \begin{matrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{matrix} \right)_x$.
 (In Gemeinschaft mit *E. Humphrey*.) B. **34**, 1720.
57. Ueber 1,6-Chloronitritodiäthylendiamin-Kobaltsalze $\left[\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Co NO}_2 \\ \text{en}_2 \end{matrix} \right]_x$. B. **34**,
 1733.
58. Ueber 1,2-Chloronitritodiäthylendiamin-Kobaltverbindungen. B. **34**,
 1739.
59. Ueber Phenanthrylamine. (In Gemeinschaft mit *J. Kunz*.) B. **34**, 2524.
60. Ueber Acetylacetonverbindungen des Platins. B. **34**, 2584.
61. Ueber nitrilopentachloro-osmiumsaure Salze und die Konstitution der
 Osmiumsäure. (In Gemeinschaft mit *K. Dinklage*.) B. **34**, 2698.
62. Ueber Carboxonium- und Carbothionium-Salze. B. **34**, 3300.
63. Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen. IV. Abband-
 lung. (In Gemeinschaft mit *Ch. Herty*.) Z. ph. Ch. **38**, 331.
64. Ueber Tetraquodiammin- und Diacidodiaquodiamminchromsalze. (In
 Gemeinschaft mit *J. Klien*) B. **35**, 277.
- 1902 65. Ueber Oxyphenanthrencarbonsäure. (In Gemeinschaft mit *J. Kunz*.)
 B. **35**, 4419.
66. Beitrag zur Chemie des Phenanthrens. A. **321**, 248.
67. Ueber Haupt- und Nebervalenzen und die Konstitution der Ammonium-
 verbindungen. A. **322**, 261.
68. Ueber die Konstitution der Oxoniumsalze. A. **322**, 296.
- 1903 69. Die Ammoniumsalze als einfachste Metallammoniake. B. **36**, 147.
70. Ueber Carbonatopentamminkobaltsalze. (In Gemeinschaft mit *N.*
Gostlings.) B. **36**, 2378.
71. Ueber eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen. (In Gemeinschaft
 mit *F. Zilkens*.) B. **36**, 2116.
72. Eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen mittelst magnesium-
 organischer Verbindungen. B. **36**, 3618.

73. Metallpyridinsalze. *Roscoe-Schorlemer*, organische Chemie.
- 1904 74. 9,10-Diphenyl-phenanthren, ein Produkt intramolekularer Umlagerungen. (In Gemeinschaft mit *A. Groc.*) B. **37**, 2887.
75. Untersuchungen in der Phenanthrenreihe. B. **37**, 3083.
76. Zur Kenntnis des sogenannten β -Dibromphenanthrens. (In Gemeinschaft mit *A. Egger.*) B. **37**, 3026.
77. Zur Kenntnis einer neuen Esterifizierungsmethode für organische Säuren. (In Gemeinschaft mit *W. Seybold.*) B. **37**, 3658.
78. *Beckmann'sche* Umlagerung durch Benzolsulfonsäurechlorid bei Gegenwart von Alkali oder Pyridin. (In Gemeinschaft mit *A. Piquet*) B. **37**, 4295.
79. Ueber Triamminkobaltsalze und einen neuen Fall von Hydratisomerie. (In Gemeinschaft mit *A. Grün.*) B. **37**, 4700.
- 1905 80. Die *Beckmann'sche* Umlagerung bei Oximen benzoïnartig konstituierter Ketonalkohole. (In Gemeinschaft mit *Th. Detscheff.*) B. **38**, 69.
81. Beitrag zum Ausbau des periodischen Systems. B. **38**, 914.
82. Ueber Dibromo-tetrammin-Kobaltsalze. (In Gemeinschaft mit *A. Wolberg.*) B. **38**, 922.
83. Ueber eine Grenzüeihe der Dikobaltiake. (In Gemeinschaft mit *R. Feenstra.*) B. **38**, 923.
84. Zur Kenntnis der Hexahydroxylamin-Kobaltsalze. (In Gemeinschaft mit *E. Berl*) B. **38**, 2009.
85. Zur periodischen Anordnung der Elemente. B. **38**, 2022.
86. Zur Kenntnis der Bromo-aquo-tetrammin-Kobaltsalze. (In Gemeinschaft mit *A. Wolberg.*) B. **38**, 2009.
87. Ueber gemischte, Aethylendiamin und Ammoniak enthaltende Triamminkobaltsalze. (In Gemeinschaft mit *A. Grün.*) B. **38**, 4033.
- 1906 88. Ueber den Einfluss von Alkoxygruppen auf die Reaktionsfähigkeit α -ständiger Bromatome in aromatischen Verbindungen. B. **39**, 27.
89. Ueber die Kondensation von Phenylhydrazin mit p-Chlor-m-nitrobenzoësäureester. (In Gemeinschaft mit *W. Peters*) B. **39**, 185.
90. Ueber Nitrilo-bromo-osmonate. (In Gemeinschaft mit *K. Dinklage.*) B. **38**, 499.
91. Untersuchungen über Chromsalze. (In Gemeinschaft mit *R. Huber.*) B. **39**, 329.
92. Ueber Dichlorotetrapyridinkobaltsalze. (In Gemeinschaft mit *R. Feenstra.*) B. **39**, 1538.
93. Ueber den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen. B. **39**, 1278.
94. Ueber die Hydrate des Chromchlorids. (In Gemeinschaft mit *A. Gubser.*) B. **39**, 1823.
95. Ueber Triamminchromsalze, ein Beitrag zur Chemie der Hydrate. B. **39**, 2656.
96. Ueber Rhodanatochromammoniakalsalze. (In Gemeinschaft mit *J. v. Halban.*) B. **39**, 2668.
97. Ueber Trichloro-triammin-Kobalt und seine Hydrate. B. **39**, 2673.
98. Ueber raumisomere Hexamminsalze. Festschr. *A. Lieben*. 1906.

- 1907 99. Untersuchungen über anorganische Konstitutions- und Konfigurations-Fragen. B. 40, 15.
100. Ueber stereoisomere Diaquo-diäthylendiamin-Kobaltsalze.
 $[(H_2O)_2Co en_2]X_3$. B. 40, 262.
101. Zur Theorie der Hydrolyse und über stereoisomere Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-Kobaltsalze. B. 40, 274.
102. Ueber Hydroxo-aquo-dipyridin diammin-Kobaltsalze. (Beitrag II zur Theorie der Hydrolyse.) B. 40, 468.
103. Ueber strukturisomere Salze der Rhodanwasserstoffsäure und der salpetrigen Säure. B. 40, 765.
104. Ueber Di-isorhodanato-dipropylendiamin- und Dipropylendiamin-diammin-Kobaltsalze. (In Gemeinschaft mit K. Dave.) B. 40, 789.
105. Ueber mehrkernige Metallammoniake. B. 40, 2103.
106. Ueber stereoisomere Dichloro-dipropylendiamin-Kobaltsalze. (In Gemeinschaft mit A. Fröhlich.) B. 40, 2225.
107. Zur Kenntnis der Rutheniumammoniak-Verbindungen. (Beitrag III zur Theorie der Hydrolyse.) B. 40, 2614.
108. Ueber eine Reihe von komplexen Acetatochromverbindungen. (In Gemeinschaft mit J. Jovanovits.) Schweiz. wiss. Nachrichten 1, 1.
109. Ueber Dihydroxy-diaquo-diammin-Chromsalze $\left[\begin{array}{c} HO \\ HO \end{array} Cr \begin{array}{c} (OH_2)_2 \\ (NH_3)_2 \end{array} \right] X$. (In Gemeinschaft mit J. Dubsky.) B. 40, 4085.
110. Ueber Dihydroxo-tetrammin-Platin-Verbindungen. B. 40, 4093.
111. Ueber Hydroxo-pentammin-Kobaltsalze. B. 40, 4098.
112. Ueber Hydroxo-aquo-tetrammin-Kobaltsalze. B. 40, 4113.
113. Ueber Hydroxo-nitro-tetrammin-Kobaltsalze. B. 40, 4117.
114. Ueber anormale anorganische Oxoniumsalze, eine neue Klasse basischer Salze. B. 40, 4122.
115. Ueber Chloro-nitro-tetrammin-Kobaltsalze. B. 40, 4128.
116. Zur Theorie der Basen. B. 40, 4133
117. Ueber mehrkernige Metallammoniake. B. 40, 4426.
118. Ueber mehrkernige Metallammoniake. B. 40, 4434.
119. Zur Konstitution basischer Salze und analog konstituierter Komplexsalze. B. 40, 4441.
120. Ueber mehrkernige Metallammoniake. B. 40, 4605.
121. Ueber mehrkernige Metallammoniake. B. 40, 4834.
122. Ueber 1,2-Dichloro-tetrammin-Kobaltsalze (Ammoniak-violeosalze.) B. 40, 4817.
- 1908 123. Zur Theorie der Beizenfarbstoffe. B. 41, 1062.
124. Zur Theorie der Beizenfarbstoffe (II). B. 41, 2383.
125. Ueber Jodopentammin-Kobaltsalze. $\left[Co \begin{array}{c} J \\ (NH_3)_5 \end{array} \right] X_{.2}$ B. 41, 3007.
126. Zur Kenntnis der organischen Metallsalze. (I. Mittlg.) Ueber Ameisensäure und Essigsäure Salze des Chroms. B. 41, 3447.
127. Ueber mehrkernige Metallammoniake. (8. Mittlg.) Ueber die Umwandlung von Hexammin-tri-ol-dikobaltsalzen in Octammin-di-ol-dikobaltsalze. B. 41, 3879.

128. Ueber mehrkernige Metallammoniake. (9. Mittig.) Ueber Dekamin- μ -amino-dikobaltsalze. B. 41, 3912.
129. Ueber die Hydrate des Chromfluorids und einen Fall von Koordinationspolymerie bei Hydraten. (In Gemeinschaft mit N. Costachescu.) B. 41, 4242.
- 1909 130. Ueber komplexe Jridiumverbindungen. (In Gemeinschaft mit O. de Vries.) A. 364, 77.
131. Zur Frage nach den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution. B. 42, 4324.
132. Les bases théoriques des formules de structure des composés inorganiques. Arch. Gen. [4] 28, 317.
133. Relations constitutionnelles et transformations des cobaltiaques à plusieurs noyaux. Arch. Gen. [4] 28.
- 1910 134. Ueber mehrkernige Metallammoniake. A. 375, 1.
135. Zur Kenntnis der Verbindungen des Chrms. VIII. B. 43, 2286.
- 1911 136. Ueber den räumlichen Stellungswechsel bei Umsetzungen von raumisomeren Verbindungen. B. 44, 873.
137. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms I. B. 44, 1887.
138. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms II. B. 44, 2445.
139. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms III. B. 44, 3272.
140. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms IV. B. 44, 3279.
141. Ueber Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen I. B. 44, 3132.
142. Ueber die raumisomeren Kobaltverbindungen. A. 386, 1.
- 1912 143. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms V. B. 45, 121.
144. Ueber Spiegelbildisomerie bei Eisenverbindungen. B. 45, 433.
145. Les composés optiquement actifs du cobalt et du chrome. Arch. Gen. [4] 32.
146. Ueber neue spiegelbildisomere Metallverbindungen. Ch. Z. 44, 401.
147. Ueber Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen II. B. 45, 865.
148. Ueber Spiegelbildisomerie bei Rhodiumverbindungen. B. 45, 1228.
149. Ueber Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen III. B. 45, 3061.
150. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms VI. (In Gemeinschaft mit Mc. Cutcheon.) B. 45, 3281.
151. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms VII. (In Gemeinschaft mit Yuji Shibata.) B. 45, 3287.
152. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms VIII. (In Gemeinschaft mit G. Tschernoff. B. 45, 3249.
- 1913 153. Ueber die optisch aktiven Dimethylbernsteinsäuren. (In Gemeinschaft mit M. Basyrin.) B. 46, 3229.
154. Valenzlehre. (Handwörterbuch der Naturwissenschaften, Jena, Verlag G. Fischer.)
155. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms IX. B. 46, 3674.
- 1914 156. S. M. Jørgensen †. Ch. Z. 38, 557.
157. Ueber Metallverbindungen mit komplex gebundener Oxalsäure. I. (Mitarbeiter: E. Bindschedler, E. Blatter, Ch. Sackur, H. Schwarz, H. Surber.) A. 405, 212.

158. Ueber die asymmetrisch gebauten chemischen Moleküle. Festschr. der Dozenten der Universität, Zürich, 1914.
159. Ueber Spiegelbildisomerie bei Rhodiumverbindungen II. B. **47**, 1954.
160. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms X. B. **47**, 1961.
161. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms XI. B. **47**, 2171.
162. Ueber Metallverbindungen mit komplex gebundener Oxalsäure. II. Mitarbeiter: *W. J. Bowis, A. Hoblik, H. Schwarz, H. Surber.*) A. **406**, 261.
163. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms XII. B. **47**, 3087.
164. Sur l'activité optique de composés chimiques sans carbone. C. R. **159**, 426 (séance du 17 aout 1914.)
- 1916 165. Ueber Trirhodanato-aquo-diammin-chrom. B. **49**, 1539.
- 1917 166. Ueber Spiegelbildisomerie bei Platinverbindungen I. Vierteljahrsschr. d. Zürich. Naturf. Ges. **62**, 553.
167. Ueber eine neue Isomerieart bei Kobaltverbindungen und Verbindungen mit asymmetrischem Kobalt und Kohlenstoff. Helv. **1**, 5.
168. Zur Konstitution der inneren Metallkomplexsalze. (In Gemeinschaft mit *S. Matissen.*) Helv. **1**, 78.
169. Ueber Nitroso-pentamminkobaltisalze. (In Gemeinschaft mit *P. Karrer.*) Helv. **1**, 54.

Literarische Werke.

Lehrbuch der Stereochemie. Jena 1904.

Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. (I. Aufl. Braunschweig 1905, II. Aufl. 1909, III. Aufl. 1913).

Referate und Vorträge.

- 1901 1. Die theoretischen Bestrebungen auf organischem Gebiete. Chem. Ztsch. **1**.
- 1902 2. Die neueren Forschungen auf organischem Gebiete. Chem. Ztsch. **2**.
3. Anorganische Chemie. (In Gemeinschaft mit *P. Pfeiffer.*) *Rich. Meyers* Jahrb. d. Chemie 1902.
4. Die neueren Forschungen auf organischem Gebiete bis Ende Februar 1902. Chem. Ztsch. **2**.
5. Unsere Kenntnisse über Konstitution und Synthese der Alkaloide bis Juni 1902. Chem. Ztsch. **2**.
- 1903 6. Ueber die Fortschritte in der strukturellen Formulierung organischer Verbindungen. Chem. Ztsch. **2**.
7. Anorganische Chemie. (In Gemeinschaft mit *P. Pfeiffer.*) *Rich. Meyers* Jahrb. d. Chemie 1903.
8. Organische Chemie, Fortschritte in der Chemie der Zucker. Chem. Ztsch. **2**, 493.
9. Fortschritte in der Chemie der metallorganischen Verbindungen der Magnesiumgruppe. Chem. Ztsch. **3**, 4.

- 1904 10. Konstitution und Synthese natürlicher Farbstoffe. (In Gemeinschaft mit *P. Pfeiffer*.) Chem. Ztsch. **3**, 323.
11. Radium und radioaktive Stoffe. Vierteljahrsschr. d. Zürich. Naturf. Ges. **49**, 115.
12. Radium und radioaktive Stoffe. Schweiz. Lehrerzeitung, 1904.
13. Professor Dr. *V. Merz* †. Verh. d. Schweiz. Naturf. Ges. Winterthur 1904.
14. Anorganische Chemie. (In Gemeinschaft mit *P. Pfeiffer*.) *Rich. Meyers* Jahrb. d. Chemie 1904.
15. Organische Chemie; Fortschritte in der Chemie der Terpene bis Ende Mai 1904. (In Gemeinschaft mit *P. Pfeiffer*.) Chem. Ztsch. **3**, 585
- 1906 16. Ueber die Chemie der Pseudophenole und ihrer Derivate. Chem. Ztsch. **5**, 1.
17. Zur Valenzfrage. Vortrag, Nürnberg. Z. ang. Ch. **19**, 1345.
18. Ueber neue Fälle von Raumisomerie bei anorganischen Verbindungen. Ch. Ztg. **30**, 908.
19. Les phénomènes d'isomérisation en chimie inorganique. Vortrag Paris 1906. (Rev. gén. des sciences No 12.)
20. Ueber Triaminchromsalze.
- 1907 21. Untersuchungen über anorganische Konstitutions- und Konfigurationsfragen. B. **40**, 15.
22. Ueber die wissenschaftliche Tätigkeit von Prof. Dr. *Victor Merz* in Zürich. (*Diergart*, Beitrag aus der Geschichte der Chemie.)
23. La stéréochimie de l'azote. Conférences de chimie faites au laboratoire de *M. Friedel*, Paris. *Georges Carré* 1896.
24. Valency (englischer Vortrag). Ch. N. **96**, 128. (Nr. 2494.)
- 1911 25. Theorie der Valenz. (Kiel) Z. El. Ch. **17**, 601.
26. Ueber spiegelbildisomere Metallverbindungen. (Karlsruhe) Ch. Z. **35**, 1095.
- 1912 27. Sur les composés métalliques à dissymétrie moléculaire. (Soc. chim. de France, Paris.) Bl. **11**, No 14.
- 1913 28. Ueber die Konstitution und Konfiguration von Verbindungen höherer Ordnung. (Stockholm, Nobelvortrag.)
- 1914 29. Neue Ergebnisse der Spaltungsversuche mit anorganischen Verbindungen. (Neuenburg, Schweiz. Chem. Ges.)
-