
WERNER EN DE NEVENVALENTIE

Alfred Werner wordt wel genoemd de "anorganische Kekulé". Hij zag al heel vroeg in dat er geen sprake kon zijn van een constante valentie, zoals die in de organische scheikunde veelal verdedigd werd. Hij wees op de wisselende, of meervoudige valenties van vele elementen, zoals, N, P, As, Sb, S, P, Cl enz. Daarbij borduurde hij verder op de stereochemie en wel door het element stikstof centraal te stellen. Befaald werd Werner door zijn coördinatieler met talrijke voorbeelden, waarbij hij het begrip nevenvalentie invoerde.

Het stikstofatoom in de ruimte

Alfred Werner werd na zijn studie aan de Technischen Hochschule in Karlsruhe en aan het Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich in 1889 op 23 jarige leeftijd onbezoldigd assistent bij een van zijn leermeesters L.Th. Lange, maar niet voordat hij een examen had afgelegd voor "technisch chemicus". In deze tijd werkte hij aan zijn dissertatie bij zijn andere leermeester A. Hantzsch. In 1890 promoveerde hij aan de Universiteit van Zürich op het proefschrift getiteld "Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Verbindungen". Twee jaar later -1892- schreef Werner een z.g. "Habilitationsschrift" getiteld "Beiträ-

ge zur Theorie der Affinität und Valenz" waarmee hij privatdocent aan het Polytechnikum kon worden. Zijn examenschrift voor technisch chemicus uit 1889 - wat wij nu zouden noemen een doctoraal scriptie - handelde over de theorie van aromatische verbindingen. Werners opleiding was voor een groot deel ge-



Alfred Werner (1866-1919)

richt op de organische scheikunde hetgeen ook blijkt uit zijn eerste publicaties o.m. in de "Berichte", het toonaangevende Duitse tijdschrift uit die en later dagen. Met een gedegen ondergrond van de toen ter tijd bekende organische scheikunde oftewel de koolstofchemie, die hij ten dele zelf uitbreidde, verdiepte hij zich zowel in de meerwaardigheid van koolstofverbindingen, eigenlijk verbindingen met een, twee- of drievoudige koolstofbinding, als ook in de vele mogelijkheden van het stikstof atoom met de stereochemie op de achtergrond, dit ten dele samen met zijn leermeester Hantzsch. En dus ging het niet alleen om eenvoudige alifatische verbindingen, maar ook om verbindingen waarbij benzenderivaten een rol speelden. Laten we slechts een enkel voorbeeld noemen en wel eerst van de twee stereoisomeren van een oxim:



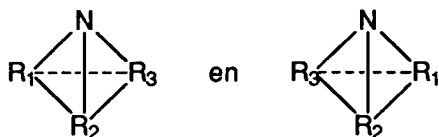
waarbij X en Y zowel alkyl- als fenylgroepen kunnen zijn. Ook de relatief eenvoudige verbinding HCN zet Werner in de ruimte:



De overeenkomst van organische stikstofverbindingen met koolstofverbindingen maakt Werner duidelijk met de schrijfwijzen:



waarbij hij de eerste verbinding ruimtelijk weergeeft met de twee isomeren:



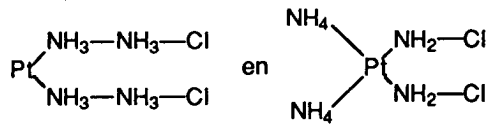
Werners eerste uitspraken over valentie

Zoals we boven zagen wijdde Werner zijn "Habilitationsschrift" geheel aan het begrip valentie, dat hij een uitvloeiende achtte van de affiniteit die er tussen atomen van verschillende elementen en ook tussen die van hetzelfde element bestaan. De eigenlijke valentie leer was uiteraard al zo'n eeuw oud, doch pas in de vijftiger jaren goed gedefinieerd. Goed, in die zin dan dat Kekulé aan de vierwaardigheid van koolstof bleef hangen, terwijl Couper in hetzelfde jaar 1858 best voor een wisselende valentie van dit element in was. Frankland voerde in wezen al de wisselende valentie in met C=2, 4; N,P,As, Sb, Bi = 3,5 en verbindingen als H₂S, SO₂ en SO₃ bezag hij met de wisselende valentie van zwavel en de nog grotere valentiediversie van stikstof (met N₂O, NO, N₂O₃, NO₂ en N₂O₅) en chloor met maar liefst 7 mogelijkheden.

Werner vat deze valentie-problematiek wetenschappelijk op. Hij definieert eerst affiniteit als attractiekracht die actief is vanuit het centrum van een atoom tot alle delen van zijn ruimtelijke oppervlakken. Dus hier evenzo weer stereochemie in verwerkt.

Valentie hangt volgens Werner niet af van één atoom alleen maar simultaan van de natuur van alle elementaire atomen die combineren om een molecule te vormen. In zijn 1890 "Habilitationsschrift" gaat hij zeer diep in op de gevolgen van een ruimtelijke beschouwing van allereerst koolstofverbindingen.

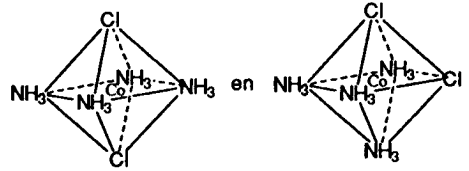
Door middel van vele ruimtelijke tekeningen maakt hij duidelijk dat er optisch actieve stoffen, para-, anti- en synverbindingen zijn en beperkt hij zich niet tot enkelvoudige bindingen, ook bindingen van koolstof met 2 valenties aaneen die tot cis- en transverbindingen leiden hebben zijn aandacht, evenals de door hem "geliefde" stereochemie van stikstof.



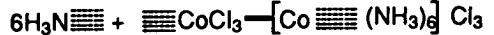
(waar hier dus stikstof 5-waardig zou zijn!) Werner vat deze stof als molecuulverbinding op, met de schrijfwijze $Pt(NH_3)_4 Cl_2$. Hij beschrijft vele van dergelijke verbindingen, die ten dele in isomere vormen voorkomen, doch dan moet de ruimtelijke structuur bekeken worden, zoals Werner dan ook doet. Later spreekt hij nog eens expliciet over b.v. het asymmetrische kobaltatoom. Hier als voorbeeld $Co(NH_3)_4 Cl_2$ in stereoisomere vormen:

Werners overstap naar de anorganische scheikunde en wat voor een: hoofd- en nevenvalentie en coördinatietetal

In 1893, nog voordat hij tot hoogleraar aan de Universiteit van Zürich benoemd werd schreef Werner twee lange artikelen, één voor het pas opgerichte Zeitschrift für anorganischen Chemie, en één samen met Arturo Miolati voor het Zeitschrift für physikalischen Chemie, beide in twee delen, en die, beide met de titel "Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen" gepubliceerd werden. Het eerstgenoemde artikel, waarin hij zich afzet tegen de formule weergaven door Sophus Mads Jørgensen en Christian Wilhelm Blomstrand is louter theoretisch, in het andere raakte hij met assistentie van Miolati de experimenten kwijt. Evenwel valt hij in de inleiding van dit eerste artikel met de deur in huis door direct het begrip coördinatietetal in te voeren dat hij definieert als het aantal atoomgroepen dat zich met een elementair atoom tot een samengesteld radicaal coördineert. Werner's theorie gaat dan voornamelijk over metaal-ammoniak-zouten, dus ammoniakaten en hydraten van de overgangsmetalen, Co, Pt, Ni, Fe e.a. Om een voorbeeld te noemen betreffende structuur nemen we het platinachlorideammoniakat. Jørgensen en Blomstrand stelde voor dit zout de formules op:

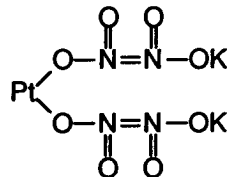


Tevens voerde Werner de begrippen hoofd- en nevenvalentie in, die bv. bij de vorming van de verbinding van kobalttrichloride met ammoniak als volgt voorgesteld kon worden:

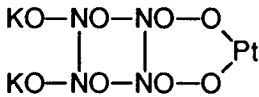


Het cobalt atoom heeft hier dan 3 hoofdvalenties en 6 nevenvalenties.

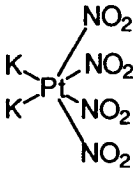
Een andere groep verbindingen die Werner beschrijft zijn de complexe nitrieten of dubbelnitrieten. Als voorbeeld nemen we het kaliumplatinanitriet. Blomstrand hield het bij het in structuur brengen van dit dubbelzout weer op vijfwaardige stikstof en stelde dan de volgende formules voor:



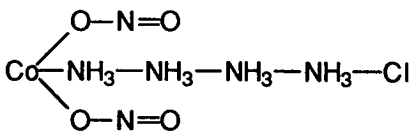
C.A.A. Michaelis had weer een andere structuurformule in z'n hoofd:



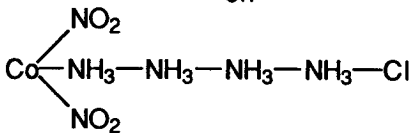
zo te zien ook met 5-waardige stikstof, tenminste als vier zuurstof atomen met een dubbele binding aan de stikstof atomen gebonden worden. Zo niet dan zou de driewaardigheid van stikstof te redden zijn. Maar hij kon ook bedenken dat platina zeswaardig is en dan schrijven:



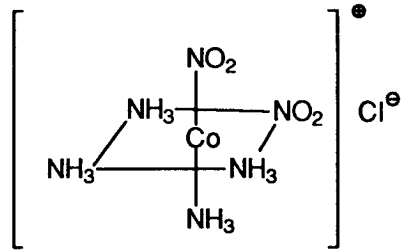
Werner hield het "gewoon" op $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$. Ook andere complexe dubbelzouten onderzochten Werner en Miolati o.a. op elektrisch geleidingsvermogen en polariteit. Weer slechts één voorbeeld van de zeer vele verbindingen, die tevens een rol speelden in de op hoog wetenschappelijk pijl gevoerde pennestrijd tussen Werner en Jörgensen: $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{Cl}$. Ook Jörgensen kon de twee isomeren, resp. het flavo- en het croceozout genoemd verklaren:



en

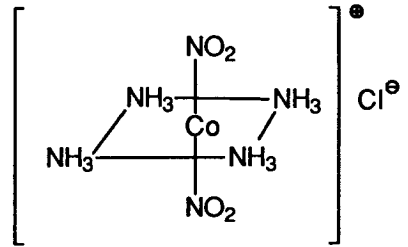


Werner "bewees" dat de ruimtelijke structuren als volgt moeten zijn, waarbij hij tevens de resultaten van de geleidingsmetingen incorporeerde:



cis 1,2-flavozout

en



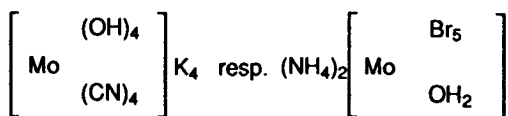
trans 1,6-croceozout

dus ook hier weer Co met een 6-coördinatie met octaëdrische omringing.

Werners laatste bijdrage: wisselend coördinatiegetal

Drie jaar nadat Werner de Nobelprijs voor zijn werk ontvangen had (1913) schreef hij zijn laatste artikel, dat echter niet gepubliceerd werd. Het was in 1916 een jaar na dat hij als hoogleraar aan de Zürichse Universiteit aftrad wegens de opkomende ziekte arteriosclerose waaraan hij drie jaar later stierf. Zijn artikel handelde over het coördinatiegetal acht en het variabele coördinatiegetal zes. Het praktische werk was door zijn assistent Emil Lüscher verricht. Weer slechts één voorbeeld. In de molybdeenverbinding $\text{K}_4\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{CN})_4$ veronderstelde Werner dat het molybdeenatoom een 8-omringing had, in b.v. $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_5$ moest molybdeen volstaan met zes omringende groepen. Hij gaf in dit artikel - dat in handschrift later ontdekt is -

geen ruimtetekeningen, wel de platte structuur formules:



Na Werner

De anorganische complexen hebben een stormachtige ontwikkeling doorgemaakt. Heden ten dag kan geen anorganisch-chemisch tijdschriftaflevering worden ingezien of men treft er één of meer artikelen over aan. Niet alleen de synthese van steeds weer nieuwe complexen werd krachtig ter hand genomen, ook aan de structuren en het reactiemechanisme werd bijzonder veel aandacht besteed. Het is niet overdreven, vooral als we de anorganische complexen met organische substituenten meetellen, van een geheel aparte tak der anorganische chemie te spreken. De ontwikkeling der elektronentheorie en de quantummechanica, die Werner niet meer mocht meemaken, beïnvloedden de theorie die een exacte verklaring kan geven van mechanisme en structuur der complexen. We doelen op de ligandveld- en kristalveldtheorie. De eerste stap ter verklaring deden Nevil Vincent Sidgwick en Thomas Martin Lowry in 1923. Waar Werner nog niet eens kon bouwen op de edelgasstructuur, daar Kossel die eerst in 1916 postuleerde en op de theorie der elektronenparen van Gilbert Newton Lewis uit datzelfde jaar, hadden beide genoemde onderzoekers een uitgebreide elektronentheorie tot hun beschikking om zowel de hoofd- als nevenvalenties van de complexvormende metalen mee te verklaren, en kon Sidgwick al spoedig het zgn. effectieve atoomnummer invoe-

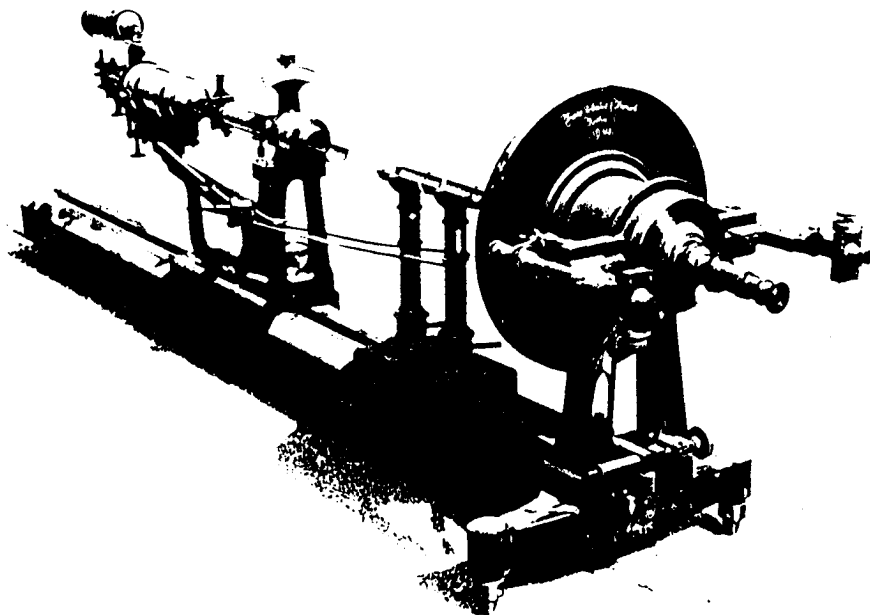
ren. Ook Werners leerling Paul Pfeiffer had een aandeel in de verdere ontwikkeling. Hij voerde in 1915 het begrip coördinatie in de theorie van de kristalstructuur in. Overbodig op te merken dat Debye-Scherrer röntgenopnamen veel bijdroegen tot opheldering of bevestiging van de kristalstructuren. Het ligt hier niet op onze weg de verdere voortgang der theoretische anorganische chemie te schetsen. Slechts zij vermeld dat de moderne valentietheorie van onder ander Linus Pauling, die in 1954 de Nobelprijs ontving voor zijn bijdrage tot de moderne structuurchemie, met haar hybridisatieleer veel heeft bijgedragen ter verklaring van stereo-isomerie, terwijl Hans Albert Bethe en John H. Van Vleck ca. 1930 de grondslag legden voor de kristalveldtheorie, waarmee ook de kleur en magnetische eigenschappen der complexen kon worden verklaard. Deze theorie mondde tezamen met de "molecular orbital"-theorie uit in de ligandveldtheorie die onder andere door J.S. Griffith, Orgel en John C. Bailar ontwikkeld werd. Een goede verklaring van de geometrie van coördinatieverbindingen wordt gegeven door de in de 60-er jaren ontwikkelde VSEPR (valence shell electron-pair repulsion) theorie. De praktische zijde van het anorganisch-chemisch complex-onderzoek werd o.m. ter hand genomen door Wilhelm Eugen Biltz, Otto Ruff, Wilhelm Klemm, Gerhart Jander en Walter Hüchel.

Ten slotte. Er is een hele rij scheikundigen die op dit en direct aanverwant gebied een Nobelprijs ontvangen hebben. Dit zijn na Werner zelf (1913) en de eveneens al genoemde Pauling (1954), Robert Mulliken (1966), Derek Barton en Odd Hassel (1969), Gerhard Herzberg (1971), Ernst Otto Fischer en Geoffrey Wilkinson (1973), Henry Taube (1983) en Herbert Aaron Hauptmann en Jerome Karle (1985).

Te lezen

- Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen von Alfred Werner in "Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften" nr 212, Leipzig 1924.
 - Alfred Werner's Habilitationsschrift, in engelse vertaling door George B. Kauffman, in "Chymia, Annual Studies in the History of Chemistry "Vol 12 (1967) blz. 183-216.
 - George B. Kauffman, Foundation of nitrogen stereochemistry: Alfred Werner's Inaugural Dissertation (met een engelse vertaling ervan) in Journal of Chemical Education 43, 155-165 (1966).
 - Engelse vertaling van 6 voornamelijk artikelen van Werner in Classics in Coördination Chemistry: Part 1 "The selected Papers of Alfred Werner," translated, edited and with commentary bij George B. Kauffman.
 - A. Werner. Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganische Chemie; 3de druk Braunschweig 1913.
-

Jan W. van Spronsen
Historische Commissie van de
Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging
Den Haag
Nederland



Eén van de polarimeters die een belangrijk instrument waren bij Werners onderzoek