

Sołoniewicz, Rajmund

Stulecie narodzin chemii koordynacyjnej

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 38/2, 79-108

1993

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Stulecie narodzin chemii koordynacyjnej

Wstęp

W 1893 r. ukazała się w czasopiśmie „Zeitschrift für anorganische Chemie” praca 27-letniego Alfreda Wernera, profesora chemii uniwersytetu w Zurychu pt. *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen (Przyczynek do budowy związków nieorganicznych)*¹. W pracy tej została podana nowa, oryginalna koncepcja teoretyczna dotycząca struktury związków kompleksowych. Autor przyjmował, że w tych związkach centralny atom metalu jest otoczony przez inne atomy lub grupy atomów, który koordynuje je wokół siebie i tworzy ugrupowanie o określonej geometrii. Już wcześniej, bo w 1891 r. Werner ogłosił pracę pt. *Przyczynki do teorii powinowactwa i wartościowości*², w której przyjął, że wartościowość nie jest ściśle ukierunkowaną, indywidualną siłą związaną z atomem, lecz że charakteryzuje ją pewna energia, zdolna do podziału na kulistej powierzchni atomu. W ten sposób, jak sądził Werner, powstaje kilka jednostek wartościowości o różnej zdolności powinowactwa w stosunku do innych atomów. Pogląd ten Werner zastosował początkowo do zagadnień powinowactwa węgla w związkach organicznych i efektem jego rozważań był nowy sposób wyjaśniania niektórych zagadnień struktury tych związków.

Nowe koncepcje dotyczące wartościowości oraz stereochemii związków kompleksowych wywołały przełom w chemii nieorganicznej. Dzięki intensywnym badaniom związków kompleksowych, w których prace Alfreda Wernera odegrały rolę wiodącą powstał nowy dział chemii nieorganicznej, noszący obecnie nazwę chemii koordynacyjnej. Stanowi on jedną z głównych dziedzin zainteresowania również współczesnych chemików-nieorganików.

1 A. Werner; „Zeitschrift f. anorg. Chemie” 1893, t. 3, s. 267.

2 A. Werner; „Vierteljahrsschrift d. Zürcher Naturforscher Gesellschaft” 1891, t. 36, s. 1.

W ciągu stu lat istnienia teorii koordynacyjnej Wernera jego poglądy zostały potwierdzone i rozwinięte przez wielu badaczy, w tym również przez chemików polskich.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie historycznego tła powstania teorii koordynacyjnej, a więc stanu tych dziedzin chemii, do których dzięki koncepcji Wernera zostały wprowadzone istotne zmiany. W związku z tym zostaną omówione drogi rozwojowe kilku kluczowych teorii chemii od momentu ich powstania aż do początków lat dziewięćdziesiątych XIX wieku, gdy narodziła się teoria Wernera. Rozwój poglądów, związanych z tymi teoriami, w ostatnim stuleciu stanowi nowe, bardzo obszerne zagadnienie, którego ze zrozumiałych względów nie można omówić w jednej publikacji. W związku z tym zostaną przedstawione owe pierwsze etapy rozwoju następujących teorii i koncepcji chemii:

— teorii wartościowości, rozwijającej się od 1852 r. i stanowiącej dziedzinę głębokich dyskusji chemików w drugiej połowie XIX wieku;

— stereochemii, której podstawowe idee wprowadzili van't Hoff i Le Bel w 1874 r.;

— próby wyjaśniania struktury związków, nazywanych wówczas addycyjnymi a później kompleksowymi, przed powstaniem koncepcji Wernera. Związki te były dobrze znane już w XIX w., lecz nie potrafiono prawidłowo wytłumaczyć ich struktury.

Rozwój tych trzech kierunków badawczych, wraz ze stojącymi do dyspozycji badaczy związków kompleksowych fizykochemicznymi metodami analitycznymi stworzył warunki, w których mogła powstać teoria koordynacyjna Wernera. Jej podstawy zostaną podane w ostatnim rozdziale pracy.

Rozwój teorii wartościowości

Wartościowość uważano początkowo za liczbę jednostek powinowactwa lub tzw. siły wiążącej związanej z atomem pierwiastka. Pojęcie to pojawiło się po raz pierwszy w pracy Franklanda z 1852 r., a w 1857 r. Kekulé uznał wartościowość za wielkość stałą, charakterystyczną dla danego pierwiastka^{3,4}. Wartościowość nazywano początkowo zasadowością, atomowością; termin wartościowość pojawił się dopiero w pracy Wichelhaus⁵ w 1868 r., który użył nazwy „Valenz” i „Wertigkeit”.

3 R. Mierzecki; *Historyczny rozwój pojęć chemicznych*, Warszawa 1985.

4 R. Sołowiewicz; *Rozwój podstawowych pojęć chemicznych*, Warszawa, 1986.

5 G. Wichelhaus, „Ann. d. Chemie” 1868, Suppl. t. 6, s. 257.

Kekulé przyjmował, że wodór, chlor, brom, potas są pierwiastkami jednowartościowymi, tlen i siarka — dwuwartościowymi, azot, fosfor i arsen — trójwartościowymi, natomiast za pierwiastek zawsze czterowartościowy uważał węgiel⁶. Pogląd, że wartościowość jest wielkością niezmienną bywał poddawany krytyce, np. Butlerow⁷ uważał, że siarka może być również cztero- i sześciowartościowa, a węgiel — również dwuwartościowy. Podobne poglądy głosił Naquet⁸, który wykazywał, że wartościowość siarki, selenu i telluru może wynosić nie tylko dwa, lecz także cztery. Pogląd ten spotkał się z ostrą krytyką Kekulégo⁹, według którego wartościowość miała być fundamentalną cechą atomu, tak samo stała i niezmienną, jak jego ciężar atomowy. Pozornie wyższa wartościowość pierwiastków, np. pięciowartościowość fosforu w PCl_5 wynika według Kekulégo stąd, że są to związki „molekularne”, złożone z cząsteczek prostszych, np. PCl_5 uważał on za związek PCl_3 z Cl_2 , podobnie ICl_3 — za związek molekularny ICl i Cl_2 , chlorek amonu NH_4Cl — za związek złożony z NH_3 i HCl .

Założenie Kekulégo, że węgiel jest czterowartościowy pozwoliło mu podać prawidłowe wzory budowy cząsteczek związków organicznych, lecz w przypadku związków nieorganicznych nasuwały się poważne wątpliwości. Tak np. według Kekulégo wzór budowy kwasu azotowego ma postać $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, kwasu siarkowego $\text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, w których wodór jest jednowartościowy, tlen i siarka — dwuwartościowe, zaś azot — trójwartościowy.

Kilka lat później poglądom Kekulégo przeciwstawił się znany chemik francuski Wurtz¹⁰. Według niego wartościowości pierwiastków nie można uważać za wartość stałą, gdyż wyraża ona nie tyle potencjalną i „absolutną pojemność” danego pierwiastka, lecz „pojemność faktyczną” w danym związku, która może być inna w innym związku. Siła chemiczna, czyli energia jest według Wurtza wielkością względną, która zależy od właściwości chemicznych obu reagujących pierwiastków. Tak więc według tego badacza azot ma różną wartościowość w związkach NO , NH_3 i NH_4Cl , która wynosi odpowiednio 2, 3 i 5. Jednak odejście od koncepcji wartościowości stałej spowodowało powstanie wzorów budowy, które dziś możemy uznać wyłącznie za kuriozalne. Wurtz przyjmował np., że w

6 A. Kekulé, „Ann. d. Chemie” 1857, t. 104, s. 129.

7 A. Butlerow, „Zeitsch. Chem. Pharm.” 1863, t. 6, s. 500.

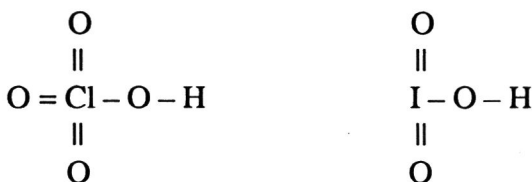
8 A. Naquet, „Comp. rend.” 1864, t. 58, s. 381.

9 A. Kekulé, „Compt. rend.” 1864, t. 58, s. 510.

10 A. Wurtz, *Cours de philosophie chimique*, Paris, 1864.

hydratach cząsteczki wody tworzą łańcuchy, w których atomy tlenu są czterowartościowe, przy czym dwie wartościowości są zużywane na wiązanie się cząsteczek wody w łańcuchu (skrajne cząsteczki — jedna na wiązanie z atomem metalu), a dwie — na związanie atomów wodoru. Wurtz nie uznawał natomiast zmiennej wartościowości chloru i przyjmował, że pierwiastek ten jest zawsze jednowartościowy. Budowę cząsteczki siedmiotlenku dwuchloru miał więc wyrażać wzór, w którym atomy tlenu są powiązane w siedmioczłonowy łańcuch, na którego końcach znajdują się atomy chloru: Cl-O-O-O-O-O-O-O-Cl.

W 1869 r. pojawiła się praca niemieckiego chemika Kaemmerera¹¹, krytykująca poglądy Wurtza dotyczące wartościowości chloru i pozostałych chlorowców. Kaemmerer stwierdził, że nie da się podać racjonalnych wzorów tlenowych związków chlorowców, jeśli przyjąć, że pierwiastki tej grupy są tylko jednowartościowe. Podał on wzory kwasów tlenowych chloru i jodu, w których atomy tych pierwiastków zajmowały miejsce centralne, tlen zaś zachowywał swoją dwuwartościowość. W HClO₄ chlor jest według Kaemmerera siedmiowartościowy, jod w HIO₃ — pięciowartościowy:



Poglądy Kaemmerera, w których przypisał on atomowi chlorowca pozycję centralną w cząsteczce kwasu tlenowego wykazują duże podobieństwo do późniejszych prawie o 30 lat koncepcji Wernera, który również zrezygnował z aktualnych wówczas wzorów łańcuchowych dla związków kompleksowych i przyjął, że atom metalu zajmuje w nich miejsce centralne z inną wartościowością, niż to dotychczas przyjmowano.

Poglądy badaczy, akceptujących tezę o stałej wartościowości danego pierwiastka poddał krytyce również Blomstrand, chemik szwedzki, profesor uniwersytetu w Lund. W wydanej w 1869 r. książce pt. *Chemia terażniejszości rozwinięta z punktu widzenia elektrochemicznego ujęcia Berzeliusa*¹² wykazywał, że wartościowość tylko niektórych pierwiastków jest stała (np. tlenu, wodoru, fluoru), natomiast w przypadku pozostałych

11 H. Kaemmerer, „Ann. Phys. Chem.” 1869, t. 138, s. 390.

12 C.W. Blomstrand; *Die Chemie der Jetztzeit von Standpunkte der electrochemischen Auffassung aus Berzelius Lehre entwickelt*, Heidelberg 1869.

pierwiastków przejawia ona różne wartości. Według Blomstranda chlor w swoich związkach tlenowych może być zarówno jedno-, trzy-, pięcio- jak i siedmiowartościowy, gdyż wynika to ze zmiennej zdolności atomu do „nasylenia”. Podobnie jak inni chemicy tego okresu badacz ten nie mógł ustalić, jaka jest maksymalna wartościowość pierwiastka, np. przyjmował, że maksymalna wartościowość siarki wynosi 8, której miał odpowiadać związek SO_4 . Blomstrand podał wzory strukturalne kwasu azotowego i kwasu siarkowego, zawierające centralny atom pięciowartościowego azotu wzgl. sześciowartościowej siarki. W swoich rozważaniach, jak to wynika z tytułu jego książki Blomstrand wrócił do berzeliusowskiej teorii elektrochemicznej, zastąpionej później przez tzw. teorię unitarną Gerhardtta¹³. Po pewnym czasie koncepcję zmiennej wartościowości pierwiastków z rodziny chlorowców przyjął również Wurtz, który podał wzory niektórych związków nieorganicznych, jakie stosujemy nawet obecnie. W książce omawiającej ówczesny stan teorii atomistycznej¹⁴ Wurtz wskazywał na doniosłe znaczenie wzorów strukturalnych i twierdził, że znalezienie sposobu grupowania się atomów w związku jest jednym z zasadniczych celów chemii, gdyż właściwości ciał są funkcją ich budowy. Jest to podstawowa teza tzw. drugiego conceptualnego systemu chemii, który rozwiązuje problemy jakościowej przemiany substancji w układzie: skład — struktura — właściwości. Uznawany przez poprzednich badaczy pierwszy system conceptualny (a później — nawet przez Mendelejewa) wyprowadzał właściwości ciał tylko z ich składu¹⁵.

Krytykę poglądów Kekulégo dotyczących stałej wartościowości każdego pierwiastka przeprowadził również Lothar Meyer¹⁶, jeden z współtwórców układu okresowego pierwiastków. Nie uważał, że słuszny jest pogląd o wyłącznej trójwartościowości azotu. Przyjmował, że jednostki wartościowości, nazywane przez niego „jednostkami powinowactwa” mogą być jednak nierównocenne pod względem zdolności wiązania innych atomów. Według niego rozkład termiczny niektórych związków, np. chlorku amonu na NH_3 i HCl lub pięciochlorku fosforu na PCl_3 i Cl_2 może być właśnie spowodowany tym, że azot lub fosfor mają trzy silne, a dwie słabe „jednostki powinowactwa”. Meyer podzielał jednak wcześniejsze

13 Zob. przypisy 3 (s. 151) i 4 (s. 114).

14 A. Wurtz; *La theorie atomique*, Paris, 1879.

15 R. Sołownicz; *Rozwój wzajemnego oddziaływania chemii i technologii chemicznej*, [w:] *Historyczny rozwój procesów technologicznych i wpływ metod badawczych na rozwój chemii*, Wrocław, 1988, s. 5.

16 L. Meyer; *Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik*, Breslau, 1865.

poglądy Kekulégo, dotyczące soli podwójnych i krystalohydratów, który uważał je za związki „molekularne”, tj. utworzone przez wysyczone cząsteczki chemiczne. Tak więc znany już dawno związek platyny K_2PtCl_6 uważał za połączenie $PtCl_4$ z dwiema cząsteczkami KCl , a $K_4Fe(CN)_6$ za połączenie $Fe(CN)_2$ z czterema cząsteczkami KCN . Za przyczynę powstawania połączeń molekularnych Meyer uważał siłę przyciągania, nie definiując jej bliżej.

Odkrycie periodycznej zależności właściwości pierwiastków od ich masy atomowej zakończyło właściwie spór o stałą wartościowość danego pierwiastka. Z układu okresowego wynikała różna wartościowość pierwiastka względem tlenu i wodoru (za wyjątkiem węgla, gdzie obie te wartości wynoszą 4) i zmienna wartościowość danego pierwiastka w różnych jego związkach.

W wydaniu znanego podręcznika Mendelejewa *Podstawy chemii* z 1871 r. znajduje się uwaga dotycząca zdolności halogenków platyny PtX_4 do dalszej reakcji z halogenkami potasu KX , w wyniku której powstają sole „podwójne”¹⁷. Tę zdolność PtX_4 , np. $PtCl_4$ do dalszej reakcji Mendelejew uzasadniał istnieniem niezużytego „powinowactwa” w $PtCl_4$. Koncepcję „reszkowych powinowactw” Mendelejew wysunął w późniejszym wydaniu tego samego podręcznika z 1889 r. Uważał on, że owe „reszkowe powinowactwa” decydują o wiązaniu amoniaku przez sole kobaltu lub cząsteczek wody przez sole tworzące hydraty¹⁸.

Koncepcję powinowactwa reszkowego podał już w 1885 r., a rozwinął ją w 1891 r. w zastosowaniu do roztworów angielski chemik Pickering¹⁹. Podstawę jego poglądów stanowi założenie, że substancja ulega rozpuczeniu dlatego, że reaguje z rozpuszczalnikiem. Twierdził poglądowo, że przyjęcie braku takiej reakcji byłoby tym samym, co wystawienie szekspirowskiego „Hamleta” bez obsadzenia roli tytułowej. Według Pickeringa jednostki powinowactwa, którymi obdarzone są atomy, są podzielne i w związku z tym jest możliwy nierówny podział powinowactwa „wielowartościowego” atomu między inne, łączące się z nim atomy. Powinowactwo atomu jest według tego badacza analogiczne do działania ładunku elektrycznego. Pickering tłumaczył powstawanie związków złożonych, np. hydratów działaniem owych powinowactw reszkowych na cząsteczki wody i twierdził, że cząsteczki rozpuszczalnika są zdolne do tworzenia symetrycznego układu wokół cząsteczki centralnej. W cytowanej pracy

17 D. Mendelejew; *Osnowy Chimii*, 1871, t. 2.

18 D. Mendelejew; *Osnowy Chimii*, wyd. 5, t. 2, 1889.

19 S.U. Pickering, „Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1891, t. 24, s. 3629.

Pickering opisał proste doświadczenia, w których przez obserwację zjawisk dyfuzji mieszanin alkoholu z wodą wykazał, że w układzie tym tworzą się asocjaty; powstawanie ich tłumaczył również istnieniem powinowactw reszkowych. W pracy Pickeringa można znaleźć interesującą charakterystykę ówczesnych dyskusji dotyczących wartościowości cząstkowych, które odegrały później istotną rolę w powstaniu teorii koordynacyjnej Wernera.

Prace badawcze z chemii nieorganicznej XIX wieku wskazują jednak, że koncepcje dotyczące podzielności jednostek wartościowości nie uzyskały w tym czasie szerszego upowszechnienia. Chyba w związku z tym niektórzy badacze w dziedzinie chemii koordynacyjnej, jak np. Bailar²⁰ sądzą, że akceptacja koncepcji stałej wartościowości dała doskonałe wyniki w chemii organicznej, natomiast przyczyniła się do zahamowania rozwoju chemii nieorganicznej na około 20 lat. Twierdzenie to wydaje się być jednak zbyt jednostronne. Brak twórczej teorii związków koordynacyjnych, wymagającej śmiałego podejścia do zmiennej wartościowości nie był spowodowany tylko zastojem w akceptacji nowych poglądów dotyczących wartościowości, lecz chyba przede wszystkim zbyt późnym powstaniem teorii przestrzennej budowy cząsteczek, tj. stereochemii. Stereochemię stworzyła jednak chemia organiczna, a dopiero przeniesienie jej koncepcji na związki kompleksowe spowodowało powstanie teorii koordynacyjnej Wernera i intensywny rozwój chemii nieorganicznej. Sądzę, że nie wolno zapominać o wpływie potrzeb produkcyjnych (np. barwniki, farmaceutyki, masy plastyczne) na istotny rozwój chemii organicznej w XIX wieku²¹.

Spośród wielu prac z końca XIX wieku dotyczących problemu wartościowości szczególne znaczenie mają te, które dotyczą kierunkowego działania wartościowości w przestrzeni. Pierwszą pracą dotyczącą tego zagadnienia opublikował Michaelis²² w 1872 r., wykorzystując wcześniejsze poglądy L. Meyera²³, który wskazywał na nierównocенność poszczególnych jednostek powinowactwa. Michaelis twierdził, że powinowactwo chemiczne, efektem działania którego jest wzajemne łączenie się atomów nie jest skierowane równomiernie w przestrzeni, lecz w niektórych kierunkach działa silniej, w innych — słabiej. Atomy łączą się silniej wzdłuż

20 J.C. Bailar; *The Chemistry of the Coordination Compounds*, New York 1956, tłumaczenie rosyjskie Moskwa 1960, s. 87.

21 Zob. przypis 15.

22 A. Michaelis, „Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1872, t. 5, s. 48.

23 Zob. przypis 16.

kierunków silniejszego powinowactwa, a słabiej — wzdłuż kierunków słabszego. Siły powinowactwa obliczał Michaelis według pewnego modelu matematycznego.

Zagadnienie przestrzennego układu atomów w cząsteczkach znajdujemy np. w obszernej pracy Lossena²⁴ z 1880 r., który negował istnienie stałej wartościowości węgla (równiej 4) i dlatego nie uznawał istnienia wiązań wielokrotnych. Według tego badacza stała jest jedynie wartościowość maksymalna, która wskazuje, ile innych atomów może się znaleźć w sferze przyciągania danego atomu. Konkretna wartościowość w określonym związku może być zatem mniejsza. W 1887 r. Lossen podjął dyskusję z koncepcją tetraedrycznego kierunku wartościowości atomów węgla, podaną przez van't Hoffa i wykazywał, że wymaga ona uzupełnień²⁵. Dyskusję z Lossenem na temat przestrzennego układu atomów prowadził Wislicenus²⁶, który nie wykluczał, że atom węgla ma kształt tetraedru i składa się z atomów „pierwotnych”, które są źródłem „jednostek powinowactwa” i koncentrują się w narożach owego tetraedru. W pracy Ad. Clausa z 1881 r.²⁷ znajdujemy pogląd sprzeciwiający się istnieniu w atomie węgla czterech stałych wartościowości. Według niego dopiero w wyniku reakcji zachodzi rozdzielenie się „chemicznej siły przyciągania” na ograniczoną liczbę części, równych lub różnych pod względem wielkości, w zależności od charakteru reagujących atomów.

Powyższy przegląd wskazuje, że problem wartościowości pierwiastków, uważanej za „siłę powinowactwa” nie był w latach 1880-1890 rozstrzygnięty we wszystkich szczegółach. Przyczyną był oczywiście brak fizycznej interpretacji wartościowości, którą przyniosła dopiero później jej koncepcja elektronowa. Teorie, w których przyjmowano możliwość istnienia wartościowości „cząstkowych” („parcjalnych”) były jednak bardzo istotne dla późniejszej teorii Wernera związków koordynacyjnych, który wprowadził pojęcie wartościowości „pobocznych”, umożliwiającą wiązanie atomów lub grup atomów przez centralny atom metalu. Właściwa teoria wartościowości cząstkowych została podana przez Thielego dopiero w 1899 r.²⁸, a więc 6 lat po ogłoszeniu przez Wernera teorii koordynacyjnej. Teoria Thielego pozwalała na łatwe wytłumaczenie reaktywności związków organicznych, zawierających sprzężony układ wiązań podwójnych.

24 W. Lossen, „Ann. d. Chemie” 1880, t. 204, s. 265.

25 W. Lossen, „Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1887, t. 20, s. 3306.

26 J. Wislicenus, „Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1888, t. 21, s. 581.

27 Ad. Claus, „Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1881, t. 14, s. 432.

28 J. Thiele, „Ann. d. Chemie” 1899, t. 306, s. 87.

Powstanie stereochemii i pierwsze etapy jej rozwoju

Problem przestrzennego układu atomów w cząsteczkach był rozważany przez wielu badaczy XIX wieku, jak np. Wollastona (1808 r.), Berzeliusa (1831 r.), Dumasa i Gaudina (1833 r.), Gerhardta i Laurenta (1837 r.), Leopolda Gmelina (1848 r.) i Pasteura (1860 r.). Szczególnie intensywnie problemem tym zajmowano się w latach 1850-1873, gdy układ atomów w cząsteczkach został uznany za jeden z najbardziej istotnych czynników wpływających na właściwości związków chemicznych. Podstawowe znaczenie miały rozważania dotyczące układu atomów węgla w związkach organicznych i kierunków wartościowości atomów tego pierwiastka. Zagadnienia te poruszono w rozdziale poprzednim.

Paul Walden, znany badacz problemów stereochemicznych w odczycie wygłoszonym w 1925 r.²⁹ przypomniał wypowiedzi rosyjskiego chemika Butlerowa z 1862 r. oraz czołowego organika niemieckiego Kekulégo z 1867 r., w których rozważany był tetraedryczny układ kierunków wartościowości atomu węgla w jego związkach. Jednak dopiero w 1874 r. została w sposób jasny przedstawiona i uzasadniona z chemicznego punktu widzenia stereochemia związków organicznych. Autorami nowej koncepcji byli dwaj młodzi chemicy — Jacobus Henricus van't Hoff i Joseph Achille Le Bel, którzy zupełnie niezależnie od siebie wysunęli tezę o przestrzennym układzie kierunków wartościowości atomu węgla w jego związkach i podali przyczynę czynności optycznej niektórych związków organicznych, tłumacząc ją występowaniem w nich tzw. asymetrycznego atomu węgla.

J.H. van't Hoff (1852-1911) rozpoczął w wieku 17 lat studia w wyższej szkole technicznej w Delft i po upływie dwóch lat złożył egzamin z technologii chemicznej. Następnie przeniósł się do uniwersytetu w Leyden i studiował dodatkowo u znanych profesorów: Kekulégo w Bonn i Wurtza w Paryżu. Przed napisaniem rozprawy doktorskiej, tym razem w uniwersytecie w Utrechcie zajął się zagadnieniem przestrzennej budowy cząsteczek, zainspirowany badaniami Wislicenusa nad czynnością optyczną kwasu mlekowego. We wrześniu 1874 r. wydał napisaną w języku holenderskim broszurę, zawierającą 11 stron, której nadał dość złożony i długi tytuł³⁰. Brzmiał on: *Propozycja rozszerzenia używanych obecnie w chemii*

29 P. Walden, „Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1925, t. 58, s. 237.

30 J.H. van't Hoff; *Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuurformules in de ruimte, benevens een daarmee samenhangende opmerking omtrent het verband tusschen optisch actief vermogen en chemische constitutie van organische verbindingen*, Utrecht, 1874.

wzorów strukturalnych na przestrzeń, obok związanej z tym zależności między skręcalnością optyczną a chemiczną budową związków organicznych. Praca ta zainteresowania nie wzbudziła i w związku z tym w maju 1875 r. van't Hoff wydał rozszerzony redakcyjnie tekst w języku francuskim, pod zachęcającym tytułem *Chemia w przestrzeni*.

J.A. Le Bel (1847-1930) pochodził z Alzacji. Od 18 roku życia studiował w Ecole Polytechnique w Paryżu i uzupełniał wiedzę dodatkowo pod kierunkiem znanych chemików: Balarda w Collégé de France i Wurtza w Ecole de Médecin. W listopadzie 1874 r. (dokładnie dwa miesiące później od daty umieszczonej na pierwszej broszurze van't Hoffa) ukazała się w czasopiśmie „Bulletin de la Société Chimique de Paris”³¹ praca Le Bela, dotycząca tych samych zagadnień, które przedstawiał van't Hoff.

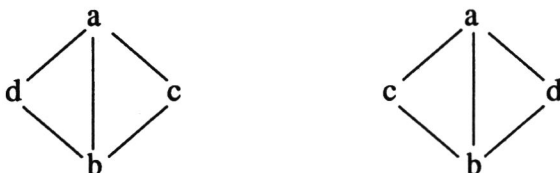
W marcu 1875 r. na posiedzeniu Towarzystwa Chemicznego w Paryżu poglądy obu młodych badaczy, w eleganckiej zresztą formie, odrzucił ówczesny wybitny chemik francuski, M. Berthelot.

W następnym okresie zwiększyło się jednak zainteresowanie koncepcją przestrzennej budowy cząsteczek van't Hoffa i Le Bela. Broszurę *Chemia w przestrzeni* wydano w języku niemieckim z inspiracji znanego organika, Johanna Wislicenusa. Dzięki temu tłumaczeniu i poparciu Wislicenusa młody van't Hoff stał się od razu znanym uczonym. Koncepcja tetraedrycznego układu kierunków wartościowości atomu węgla w związkach organicznych wywołała zarówno zaciekawienie, jak i ostrą krytykę. Zainteresował się nią nawet cesarz Brazylii Dom Pedro, który osobiście wizytował van't Hoffa. Z ostrą krytyką koncepcji przestrzennych wystąpił natomiast znany organik, Heinrich Kolbe, który uważał, że przestrzenne rozmieszczenie atomów należy do „największych problemów chemii, których chyba nigdy się nie rozwiąże”. Prawdopodobnie dlatego nie mógł uznać za słuszne bardzo proste rozwiązanie podane przez van't Hoffa i uznał je za zdecydowaną pomyłkę młodego badacza.

Podstawę koncepcji van't Hoffa stanowiły rozważania chemiczne, a mianowicie istnienie antypodów optycznych tych związków organicznych, których cząsteczki zawierają asymetryczny atom węgla, tj. przyłączający różne podstawniki C(abcd), jak np. kwas mlekowy $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, w którym środkowy atom węgla wiąże cztery różne grupy: CH_3 , H, OH, COOH. Tetraedryczny układ podstawników wokół atomu centralnego, obsadzającego środek czworościanu umożliwia

31 J.A. Le Bel: *Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions*, „Bull. Soc. Chim. (Paris)” 1874, t. 22, s. 337.

powstawanie dwóch izomerów, które różnią się kierunkiem skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego:



Dalsze rozważania van't Hoffa dotyczyły izomerii optycznej związków zawierających wiązania podwójne lub potrójne między atomami węgla. Przewidywana teoretycznie liczba izomerów była zgodna z wynikami przeprowadzonych eksperymentów.

Podejście Le Bela do wytłumaczenia czynności optycznej związków zawierających asymetryczny atom węgla było inne, niż van't Hoffa. Wyplýwało ono raczej z rozważań Pasteura nad asymetrią molekularną, przejawiającą się w tworzeniu enancjomorficznych postaci kryształów (tj. lewo- i prawoskrętnych). We wspomnianej wyżej rozprawie (liczącej również 11 stron, jak u van't Hoffa) Le Bel nie używał pojęcia wartościowości, nie podawał wzorów strukturalnych i nie przyjmował apriorycznego założenia o tetraedycznej budowie atomu węgla. Rozważał natomiast reguły symetrii i geometrii i wywnioskował, że w związku C(abcd) atomy węgla nie mogą leżeć w jednej płaszczyźnie, a więc muszą tworzyć cząsteczki asymetryczne. Le Bel rozciągnął swoje rozważania również na związki aromatyczne i ich podstawione pochodne.

Analiza rozwoju chemii organicznej w drugiej połowie XIX w. i początków wieku XX prowadzi do wniosku, że postęp w tej dziedzinie wynikał głównie z przyjęcia dwóch zasadniczych koncepcji strukturalnych: teorii pierścienia benzenowego, podanej w 1865 r. przez Kekulégo i teorii stereochemicznej van't Hoffa i Le Bela z 1874 r. Obie te teorie pozwoliły na uporządkowanie rozrzuconych faktów doświadczalnych według jednolitego poglądu. Spowodowały one ożywienie badań w zakresie syntezy organicznej. Szczególne znaczenie dla rozwoju chemii organicznej należy przypisać koncepcjom stereochemicznym, gdyż teoria Kekulégo dotyczy tylko związków aromatycznych.

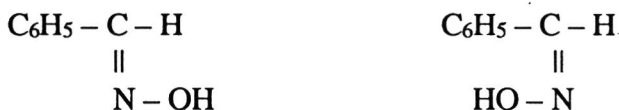
Twórcą nazwy „stereochemia” był Victor Meyer, profesor chemii organicznej w Zurychu, a następnie w Getyndze i Heidelbergu.

Badania rozwijały się szybko, lecz nie były one pozbawione licznych kontrowersji, jak np. podana wyżej dyskusja między Lossenem³² i Wisli-

³² Zob. przypis 25.

cenusem³³, z których pierwszy chciał wykazać, że nie można przedstawiać wielowartościowego atomu w postaci jednego punktu materialnego.

Z bogatego dorobku badań stereochemicznych XIX wieku przedstawimy tylko jedną pracę, gdyż jest ona rozprawą doktorską twórcy teorii koordynacyjnej, Alfreda Wernera, pt. *O przestrzennym rozkładzie atomów w związkach zawierających azot*³⁴. Promotorem rozprawy był Artur Hantzsch, profesor politechniki w Zurychu. Werner zajął się w niej izomerią oksymów, gdyż wytłumaczenie izomerii nasuwało w przypadku tych związków wiele trudności. W przeciwieństwie do koncepcji wysuwanej przez V. Meyera i K. Auswersa, przyjmujących zanik swobodnej rotacji pojedynczo związanych atomów węgla Werner przyjął, że izomerię oksymów można wytłumaczyć przez przyjęcie przestrzennego rozkładu wartościowości w atomie azotu. Według niego atom ten w badanych związkach obsadza jedno z naroży nieregularnego tetraedru, a jego trzy wartościowości są skierowane wzdłuż krawędzi tej bryły. W oparciu o to założenie Werner uzasadnił izometrię geometryczną oksymów, np. benzaldoksymu:



Istnienie dwóch izomerów geometrycznych wynika według Wernera stąd, że tetraedry zawierające w narożu atom azotu i wartościowości biegnące wzdłuż krawędzi mogą być ustawione w różny sposób względem tetraedru zawierającego w swoim środku atom węgla. Dwie wartościowości tego atomu łączą się z dwiema wartościowościami azotu, a więc zetknięcie się tetraedrów przebiega wzdłuż ich krawędzi. Trzecia wartościowość azotu wiąże grupę OH. W analogiczny sposób Werner wytłumaczył liczbę izomerów dioksymów, przez przyjęcie różnych możliwości układu grup NOH względem atomów węgla.

Słuszność stereochemicznych poglądów wywodzących się z fundamentalnych prac van't Hoffa i Le Bela została wykazana również na przykładzie związków organicznych zawierających bor, krzem, cynę, fosfor, siarkę, selen, tellur i inne pierwiastki.

W 1893 r. Werner rozszerzył pojęcia stereochemiczne na związki kompleksowe metali, tworząc w ten sposób chemię koordynacyjną.

³³ Zob. przypis 26.

³⁴ A. Hantzsch, A. Werner, „Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1890, t. 23, s. 11.

Pierwsze syntezy i teorie budowy związków kompleksowych

Pierwszy związek kompleksowy otrzymano na początku XVIII wieku, dzięki szczęśliwemu przypadkowi spowodowanemu użyciem zanieczyszczonego odczynnika. Berliński artysta-farbiarz Diesbach chcąc otrzymać czerwony pigment ogrzewał wyciąg z koszenili z ałunem, witriolem i potażem. Tej ostatniej substancji, użytej uprzednio do oczyszczenia oleju zwierzęcego, otrzymanego przez termiczny rozkład krwi zwierzęcej, użył mu znajomy alchemik Dippel. W wyniku prażenia powyższych składników Diesbach otrzymał zamiast czerwonego pigmentu piękny błękit, który w ogłoszonej po upływie kilku lat pierwszej publikacji na ten temat i umieszczonej w „Miscellanea Berolinensia” z 1710 r. nazwany został błękitem berlińskim (później przyjęła się nazwa błękit pruski). W publikacji tej był on oferowany jako błękitna farba o uniwersalnym zastosowaniu (gdyż nie zawierał trującego arszeniku), nawet do barwienia wyrobów cukierniczych³⁵. Dalsze szczegóły dotyczące tego barwnika podał dopiero w 1731 r. E. Stahl, znany chemik, twórca teorii flogistonu. Sposobu produkcji błękitu berlińskiego nie udało się zbyt długo utrzymać w tajemnicy i już w 1724 r. przepis na jego otrzymywanie ogłosił Woodward w czasopiśmie „Philosophical Transactions”. Polecał w tym celu prażenie potażu (otrzymanego przez wyprażenie kamienia winnego z saletrą) z wysuszoną krwią bydłą. Znany chemik francuski St. F. Geoffroy wykazał później, że do otrzymania błękitu berlińskiego oprócz krwi nadają się także inne substancje pochodzenia organicznego, jak np. wełna, róg itp. W 1752 r. P.J. Maquer, profesor Ogrodu Botanicznego w Paryżu stwierdził natomiast, że przez ogrzanie błękitu berlińskiego z alkaliami i wylugowanie stopu wodą można otrzymać nieznaną dotąd tzw. żółtą sól ługu krwi („Blutlaugensalz”). Sól tę badało wielu słynnych chemików XVIII wieku, jak Scheele, Guyton de Morveau, Bergman, Westrumb, Berthollet. Efektem ich prac było wykrycie cyjanowodoru i ustalenie składu żółtej soli. W wieku XIX uważano ją początkowo za sól podwójną, złożoną z cyjanku żelaza i cyjanku potasu, tj. $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$. Był to, jak dziś wiemy, heksacyjanożelazian(II) potasu $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Powstający przez jego utlenienie związek $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ nazywano wówczas czerwoną solą ługu krwi.

W 1798 r. Tassaert, badacz związków kobaltu, wytrącił działaniem amoniaku na roztwór chlorku kobaltu osad amoniaku, którego skład ustalono później. Był to $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Związek ten, jak również inne połączenia kompleksowe kobaltu z amoniakiem odegrały ważną rolę przy

35 H. Kopp: *Geschichte der Chemie*, Leipzig 1931 (przedruk) t. 4, s. 369.

tworzeniu teorii tłumaczących powstawanie i budowę wszystkich związków kompleksowych. Do połowy XIX wieku poznano dużą liczbę tych związków, przede wszystkim kobaltu, platyny, żelaza, chromu i innych metali ciężkich. Intensywne syntezy prowadzono również w drugiej połowie XIX wieku, tworząc podstawy doświadczalne dla przyszłych teorii ich struktury.

Związki kompleksowe nazywano początkowo nazwiskiem ich odkrywcy³⁶, przy czym dodawano niekiedy również ich barwę, np. znane były dwie sole kompleksowe platyny, mające nazwy *zielona sól Magnusa* i *różowa sól Magnusa*. Związki kompleksowe kobaltu zawierające amoniak nazwano kobaltiakami, chromu — chromiakami itd. Na propozycję Frémy'ego³⁷ nazwy tworzone w oparciu o podaną w jęz. łacińskim barwę tych związków, np. kobaltiak, w których stosunek molowy kobaltu do amoniaku wynosił 1:6 miały barwę żółtą i otrzymały nazwę luteosoli. Zielone kobaltiak, zawierające mniej amoniaku (stosunek molowy 1:4) nazwano praeosolami itd.

Syntezę związków kompleksowych prowadziło wielu chemików XIX wieku, przede wszystkim C. Claus (odkrywca rutenu), Ch. Gerhardt (tworca teorii unitarnej budowy związków organicznych i nieorganicznych), C. Boedeker, C. Weltzien, E. Frémy; w USA badania prowadził W. Gibbs. Należy w tym miejscu wspomnieć, że w 1852 r. pracę dotyczącą sposobu otrzymania nowych soli typu „luteokobaltiaków” oraz związku kompleksowego platyny ogłosił polski chemik J.B. Rogójski^{38,39}, który badania te wykonał w laboratorium Gerhardta w Paryżu. Osiągnięcia Rogójskiego cytowali w swoich pracach ówcześni badacze związków kompleksowych, np. Gibbs⁴⁰ i Weltzien⁴¹.

Do najbardziej zasłużonych badaczy tych związków należeli twórcy ostatniej przedwernerowskiej teorii związków kompleksowych, chemicy skandynawscy L.W. Blomstrand i szczególnie S.M. Jørgensen. Obszerny wykaz związków kompleksowych otrzymanych w wieku XIX podaje monografia Bailara⁴².

36 Zob. przypis 20.

37 E. Frémy, „Ann. d. Chemie” 1852, t. 83, s. 227.

38 J. Rogójski, „Compt. rend.” 1852, t. 34, s. 186; „Journal f. prakt. Chemie” 1852, t. 55, s. 357 oraz t. 56, s. 496; „Ann. de Chimie et Phys.” 1854, t. 41, s. 445. Działalność Rogójskiego została omówiona w pracy zacytowanej w przypisie 39.

39 R. Sołoniewicz, „Kwartalnik Hist. Nauki i Techniki”, 1993, t. 38, zesz. 1. s. 37.

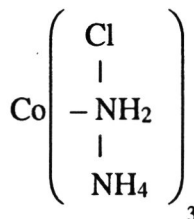
40 W. Gibbs, F. Genth, „Ann. d. Chemie” 1857, t. 104, s. 150. Jest to wyciąg z pracy ogłoszonej w „Smithsonian Contribution to Knowledge”, Washington, XII, 1856.

41 C. Weltzien, „Ann. d. Chemie” 1856, t. 97, s. 19.

42 Zob. przypis 20, s. 73-86.

Przejdźmy obecnie do scharakteryzowania teorii tłumaczących tworzenie się połączeń kompleksowych, czyli addycyjnych lub molekularnych, jak je wówczas nazywano. Według Borzekowskiego⁴³ nazwę „związki kompleksowe” wprowadzili Gibbs i Ostwald, znany fizykochemik niemiecki⁴⁴.

Pierwszą próbą wytłumaczenia przyczyn powstawania amoniaków, a później także hydratów i kompleksów cyjankowych była koncepcja Berzeliusa z 1812 r., który przyjmował, że metal „sprzężony” z amoniakiem nie traci swojej zdolności do wiązania się z innymi związkami⁴⁵. Była to jednak tylko hipoteza formalna, która długo nie przetrwała. Większym powodzeniem cieszyła się natomiast późniejsza koncepcja, podana przez Grahama⁴⁶. Według niej amoniaki były podstawowymi związkami amonowymi, a więc takimi, w których jeden atom wodoru (lub więcej) w grupie amonowej jest podstawiony przez metal. Teorię tę rozwinęło kilku badaczy, głównie Gerhardt⁴⁷, Wurtz⁴⁸, Reiset⁴⁹, Boedeker⁵⁰ i Hofmann⁵¹. Ten ostatni badacz podał określone wzory dla niektórych związków kompleksowych, a w szczególności dla kobaltiaków. Przyjął on dodatkowo, że wodór w grupie amonowej może być zastępowany zarówno przez metal, jak i inną grupę amonową, co ilustruje wzór budowy dla luteokobaltianu $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$:



Teoria ta przyjmowała istnienie pięciowartościowego azotu w grupie amonowej. Przy ówczesnym stanie nauki o wartościowości założenie to

43 S. Borzekowski, „Chemik Polski” 1913, t. 13, s. 83.

44 A.A. Grinberg: *Wwiedienije w chimiju kompleksnych sojedinienij*, Moskwa 1951.

45 D.M. Czakis-Sulikowska: *Historyczny zarys rozwoju chemii koordynacyjnej*, [w:] *Historyczny rozwój procesów technologicznych i wpływ metod badawczych na rozwój chemii*, Wrocław, 1988, s. 151.

46 T. Graham: *Elements of Chemistry*, London, 1837; cyt. wg. 20.

47 Ch. Gerhardt, „Jahresber. Fortschr. Pharm. Techn. Chem. Physik (Liebig)” 1850, t. 3, s. 335.

48 A. Wurtz, „Ann. chim. phys.” 1850, t. 30, s. 488.

49 J. Reiset, „Ann. chim. phys.” 1844, t. 11, s. 417.

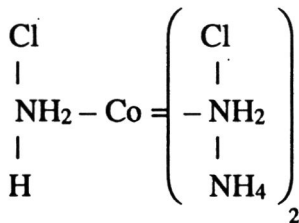
50 C. Boedeker, „Ann. d. Chemie”, 1862, t. 123, s. 56.

51 A.W. Hofmann, „Ann. d. Chemie” 1851, t. 78, s. 253.

nie było niczym dziwnym, gdyż np. w przypadku hydratów, o czym wspomniano powyżej, przyjmowano istnienie czterowartościowego tlenu.

Teorię amonową budowy platiaków i innych związków kompleksowych metali z amoniakiem przedyskutował szczegółowo Claus⁵², który wysunął następujące, modyfikujące ją tezy: 1) „Gdy reaguje kilka równoważników (od 2 do 6) amoniaku z jednym równoważnikiem określonego chlorku metalu, wówczas powstają substancje obojętne, w których zostały zniszczone zasadowe właściwości amoniaku, przy czym nie udaje się dowieść w nich obecności amoniaku zwykłymi metodami. (...) Wynika stąd, że amoniak znajduje się w tych związkach w innym stanie, niż w zwykłych solach amonowych”. Stan ten nazywa Claus pasywnym, w przeciwieństwie do aktywnego stanu amoniaku w solach amonowych; 2) „Gdy zastąpić chlor w tych połączeniach tlenem, wówczas otrzymuje się mocne zasady tlenowe, przy czym ich pojemność wysycająca odpowiada ilości równoważników tlenu, a nie ilości zawartego w nich amoniaku”; 3) „Liczba równoważników amoniaku przyłączanych przez te substancje nie jest przypadkowa. Odpowiada ona liczbie równoważników wody, jakie znajdują się w hydratách tlenków metali, jeśli związki te mogą wchodzić w reakcje z amoniakiem”. Tezy Clausa były z różnych powodów ostro atakowane przez Weltziena⁵³ i Schiffa⁵⁴. Reitzenstein⁵⁵ przeprowadził dokładną analizę poglądów Clausa w 1898 r., a więc już po ogłoszeniu teorii koordynacyjnej. Stwierdził wówczas, że tezy Clausa weszły w prawie niezmienionej postaci do późniejszej o prawie 40 lat teorii koordynacyjnej Wernera.

Dalsze badania właściwości kobaltiaków wykazały, że ich reszty kwasowe, np. atomy chloru nie są chemicznie równocenne, co nie znajdowało odzwierciedlenia we wzorach wynikających z teorii amonowej. Tak np. w purpurokobaltianku $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, którego budowę według tej teorii przedstawiał wzór



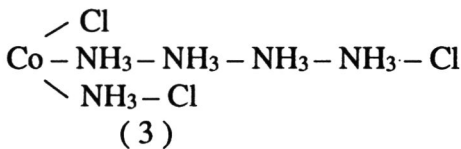
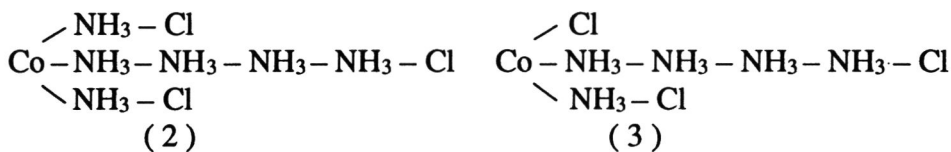
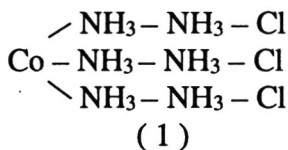
52 C. Claus, „Ann. d. Chemie” 1856, t. 98, s. 317. Wcześniej tezy te zostały ogłoszone w pracy: C. Claus; *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Dorpat 1854 („Chem. Zentralblatt” 1854, t. 25, s. 789).

53 Zob. przypis 41.

54 H. Schiff, „Ann. d. Chemie” 1862, t. 123, s. 1.

55 F. Reitzenstein, „Zeitschr. anorg. Chem.” 1898, t. 18, s. 152.

wszystkie atomy chloru winny być chemicznie równocenne, gdyż są związane z atomami azotu grup NH_2 . W rzeczywistości jednak tylko dwa atomy chloru wykazywały swoje właściwości „kwasowe”, np. reagowały z kwasem siarkowym i azotanem srebra. Sytuacja ta spowodowała, że stało się konieczne utworzenie nowej teorii, lepiej tłumaczącej właściwości kobaltiaków. W oparciu o wstępne sugestie znanego chemika angielskiego Odlinga⁵⁶ powstała tzw. łańcuchowa teoria kobaltiaków i innych amoniakatów, której twórcą był Blomstrand⁵⁷. Teorię tę rozwinął następnie Jørgensen⁵⁸. Blomstrand przyjął, że cząsteczki amoniaku mogą tworzyć łańcuchy i podał wzory kobaltiaków, w których łańcuchy cząsteczek amoniaku były analogiczne do łańcuchów węglowodorów łańcuchowych. Dla luteokobaltianu $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ podał wzór symetryczny (1), natomiast Jørgensen podał dla tego związku wzór mniej symetryczny (2), aby łatwiej wytłumaczyć brak właściwości „kwasowych” we wspomnianym wyżej purpureokobaltianu (3), gdyż zgodnie z przyjętym założeniem atom chloru związany bezpośrednio z atomem metalu nie ma tych właściwości.



Teoria Blomstranda-Jørgensena nie dawała jednak pełnych wyjaśnień w przypadku izomerycznych związków kompleksowych.

Wzory podawane przez Blomstranda i początkowo przez Jørgensena były podwojone w stosunku do obecnie stosowanych, gdyż opierały się one na systemie równoważników, np. pisano $\text{Co}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{NH}_3$ zamiast $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. W niniejszej pracy zrezygnowano z podawania wzorów podwojonych, gdyż uprościł je po pewnym czasie właśnie Jørgensen, który

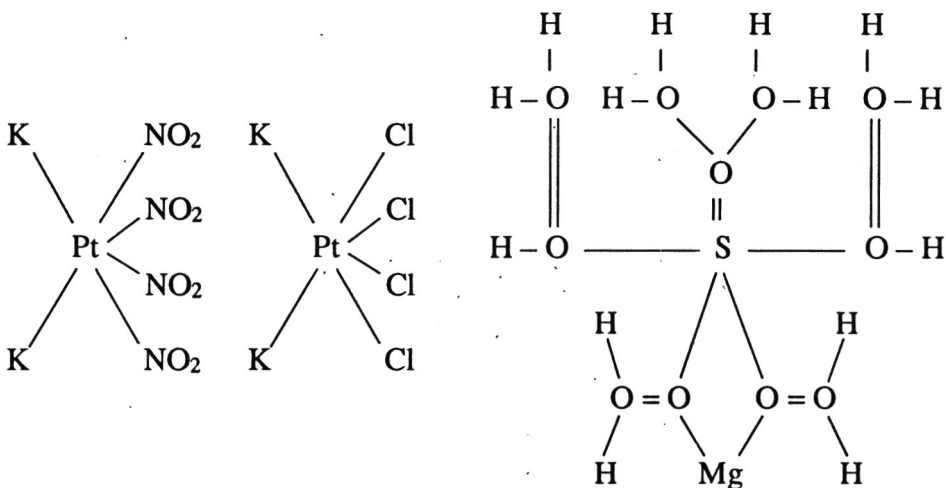
56 W. Odling, „Chem. News” 1870, t. 21, s. 289.

57 K.W. Blomstrand, „Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1871, t. 4, s. 40.

58 S.M. Jørgensen, „J. prakt. Chem.” 1878, t. 18, s. 209; 1879, t. 20, s. 105; 1882, t. 25, s. 83; 1883, t. 27, s. 433; 1884, t. 29, s. 409; 1885, t. 31, s. 49 i 262; 1886, t. 40, s. 309; 1890, t. 41, s. 429.

oznaczył doświadczalnie masy cząsteczkowe badanych przez siebie związków kompleksowych. Jednak we wzorach teorii łańcuchowej przyjmowano wartościowość azotu w cząsteczce amoniaku za równą pięć⁵⁹, aby uzasadnić łączenie się cząsteczek tego związku w łańcuchy, jak również z tego samego powodu uznawano tlen w hydratách, zawierających jakoby łańcuchy cząsteczek wody, za czterowartościowy. Przyjęcie łańcuchów złożonych z cząsteczek amoniaku miało jednak charakter dowolny i nie było uzasadnione chemicznie, poza analogią do łączenia się grup metylenowych i metylowych w łańcuchy węglowodorów nasyconych. Konieczne były niekiedy dodatkowe założenia, np. w celu wyjaśnienia izomerii związków kompleksowych zawierających grupę nitrową przyjmowano, że grupa ta ma różną budowę w poszczególnych izomerach⁶⁰. Mimo bogatej podstawy doświadczalnej teoria Jørgensena zaczęła wykazywać istotne braki.

Na zakończenie przeglądu przedwernerowskich teorii budowy związków kompleksowych należy wspomnieć o pewnych wzorach, które w pewnym stopniu zapowiadały przyszłą teorię Wernera, zakładając budowę cząsteczki związku z centralnym atomem metalu. Były to np. wzory kompleksowych związków platyny, podane przez Horstmanna⁶¹ oraz złożony wzór hydratu siarczanu magnezu, podany w 1886 r. przez Mc Loeda⁶²:



59 S.M. Jørgensen, „Zeitschr. anorg. Chem.” 1894, t. 5, s. 147; 1894, t. 7, s. 147; 1897, t. 14, s. 404; 1898, t. 17, s. 455; 1899, t. 19, s. 132.

60 Zob. przypis 44, s. 76.

61 A. Horstmann: *Lehrbuch der physikalischen und anorganischen Chemie*, Braunschweig, 1855, cyt. wg. P.S. Cohen, zob. przypis 65, s. 29.

62 H. Mc Loed, „London Chem. Soc. Trans.” 1889, t. 55, s. 184, cyt. wg. P.S. Cohen, zob. przypis 65, s. 29.

Alfred Werner i jego teoria koordynacyjna

Alfred Werner urodził się dnia 12 grudnia 1866 r. w Mühlhausen (Mulhouse) w Alzacji. Jego rodzice żyli w dość skromnych warunkach. Ojciec był inspektorem fabrycznym i zajmował się wraz z matką Jeanne (z domu Teché) dodatkowo gospodarstwem rolnym. Alfred wykazywał od młodości olbrzymie zainteresowanie chemią. Prowadził doświadczenia we własnym, prymitywnym laboratorium domowym, wyposażonym za zarobione przez siebie pieniądze. W wieku 19 lat napisał pierwszą pracę naukową, pt. *Contribution de l'acide Urique, de Séries de la Théobromine, Cafeine, et leurs Derivés* (1885), którą przedstawił do oceny prof. Noeltingowi. Wypadła ona pozytywnie. Następnie rozpoczął studia chemiczne w politechnice w Karlsruhe i równocześnie odbywał służbę wojskową w tym mieście. W 1886 r. zamieszkał w Zurychu w Szwajcarii i kontynuował studia w miejscowej politechnice, w której w tym czasie profesorami byli znani chemicy, a wśród nich Lunge, Hantzsch i Treadwell. W 1889 r. zdał egzamin dyplomowy i został asystentem prof. Lungego, lecz równocześnie wykonywał pracę doktorską pod kierunkiem prof. Hantscha. Dotyczyła ona, jak już wspomniano w rozdziale o rozwoju stereochemii, istotnych problemów przestrzennej budowy oksymów. W 1890 r. został doktorem filozofii politechniki w Zurychu i po semestralnym pobycie u Berthelota w Collégé de France w Paryżu wrócił do Zurychu i habilitował się na podstawie pracy teoretycznej, w której rozważał problemy wartościowości i powinowactwa chemicznego. Po przeszło rocznej pracy na stanowisku docenta w politechnice został w 1893 r. powołany na stanowisko profesora nadzwyczajnego w uniwersytecie w Zurychu, do czego przyczyniło się wielkie uznanie dla jego energii i wiedzy. Objął katedrę chemii, zwolnioną przez przechodzącego na emeryturę prof. Victora Merza. Profesorem zwyczajnym został w 1895 r., a więc w wieku 29 lat. W tym samym roku ożenił się z Emmą Giesker z Zurychu. W 1913 r. Alfred Werner otrzymał nagrodę Nobla z chemii, „w uznaniu za jego pracę nad wiązaniami atomów w cząsteczkach, w której rzucił nowe światło na wcześniejsze poszukiwania i otworzył nowe pole badań, szczególnie w chemii nieorganicznej”, jak podaje uzasadnienie komisji przyznającej tę nagrodę. Zmarł dnia 15 listopada 1919 r., w wieku 53 lat, po kilkuletnich zmaganiach z gnębiącą go arteriosklerozą. Jego dorobek składa się z około 200 publikacji, książek i referatów.

Życiorys Wernera podają najdokładniej publikacje wspomnieniowe jego uczniów, wybitnych chemików: Karrera⁶³, w której została przedsta-

⁶³ P. Karrer, „*Helv. Chim. Acta*” 1920, t. 3, s. 196.

wiona szczegółowo jego działalność naukowa i Pfeffera⁶⁴, który zwrócił szczególną uwagę na wspomnienia osobiste. W 100-lecie urodzin ukazała się publikacja książkowa pt. *Werner Centennial*⁶⁵, zawierająca 42 referaty z sesji naukowej, jaka odbyła się w 1966 r. Charakteryzują one twórczość Wernera na tle jego epoki oraz osiągnięcia chemii koordynacyjnej, które stały się możliwe dzięki jego teorii i pracom. Wiele wspomnień osobistych o Wernerze i jego działalności w uniwersytecie w Zurychu można również znaleźć w dziele J. Reada *Humor and Humanism in Chemistry*, który był również wychowankiem tego wybitnego uczonego⁶⁶.

Narodziny koordynacyjnej teorii budowy związków kompleksowych należy rozpatrywać z pozycji dwóch koncepcji, które zdecydowały o jej powstaniu, a mianowicie wartościowości i stereochemii. Werner okazał się mistrzem w tych obu dziedzinach.

Wartościowość, jak już wspomniano wyżej była pojęciem różnie rozumianym i atak na sztywną liczbowo wartościowość, a więc założenie teorii strukturalnej Kekulégo rozpoczął się już dość dawno przed powstaniem teorii Wernera. Wysłunięcie przez niego koncepcji wartościowości „pobocznych”, zarówno w odniesieniu do atomu centralnego, jak i przyłączanych atomów lub ich grup pozwala (choć tylko formalnie) uzasadnić powstawanie związku koordynacyjnego. Stało się to możliwe nie tylko dzięki wysunięciu przez jego poprzedników koncepcji wartościowości „reszkowych”⁶⁷. W swojej rozprawie habilitacyjnej z 1891 r.⁶⁸ Werner w sposób jednoznaczny odróżnia pojęcie wartościowości (tj. liczby) od powinowactwa („Affinität”) atomów, tj. siły. Według niego wartościowość oznacza określone doświadczalnie liczbowe powinowactwo, niezależne od jednostek wartościowości. Sztywna teoria Kekulégo, przyjmująca stałość niepodzielnych jednostek wartościowości była do czasów Wernera przypisywana wszystkim związkom chemicznym, chociaż były stwierdzane liczne odstępstwa nawet w przypadku związków organicznych, które stanowiły przecież podstawę, na której oparł się twórca tej teorii. We wspomnianej pracy Werner zrezygnował z dotychczasowych koncepcji i twierdził, że „powinowactwo działa jako siła

64 P. Pfeiffer, „Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1920, t. 53 A, s. 9; „Journ. Chem. Education” 1928, t. 5, s. 1096.

65 *Werner Centennial Washington* (referaty z sympozjum Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z 1966 r.), red. G.B. Kauffman, „Advances in Chemistry Series” 62, Washington, 1967.

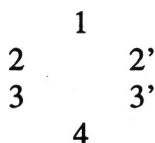
66 J. Read; *Humor and Humanism in Chemistry*, London 1947.

67 Zob. przypisy 17, 18, 19 i 27.

68 Zob. przypis 2.

wiążąca w równomierny sposób od środka atomu w kierunku wszystkich części jego powierzchni sferycznej”. W ten sposób powstał nowy pogląd dotyczący klasycznego pojęcia w chemii, jaką była wartościowość. Bez zamiany starej teorii na tę nową koncepcję nie mogło powstać już dwa lata później uzasadnienie teorii koordynacyjnej, biorącej pod uwagę przede wszystkim tzw. wartościowości poboczne atomu centralnego i ligandów.

Stosując nową teorię wartościowości i uznając ją za powinowactwo lub siłę wiążącą między atomami mógł Werner łatwo uzasadnić np. tetraedryczny model wiązania innych atomów przez atom węgla, gdyż tylko przy takim układzie reagujących atomów występuje największa wymiana powinowactwa między przyłączanymi atomami i centralnym atomem węgla, tzn. powstający związek chemiczny ma wówczas największą trwałość. Równie łatwo dała się wytłumaczyć różnica własności podstawników w pozycjach „orto”, „meta” i „para” w pochodnych aromatycznych, co wynika z następującego rozumowania: atom węgla 1 oddziałuje najsilniej na atomy 2 i 2', znajdujące się względem niego w pozycjach „orto”;



atomy 3 i 3', zajmujące pozycje „meta” oddziałują o wiele słabiej z atomem 1, gdyż są od niego oddzielone przez atomy 2 i 2', zaś atom 4, znajdujący się w pozycji „para” w stosunku do atomu 1 jest wprawdzie pod bezpośrednim działaniem tego atomu, jednak w stosunkowo dużej odległości, co osłabia wzajemne oddziaływania tych atomów.

Nie rozwijajmy innych, bardzo ciekawych zagadnień teorii podanej w 1891 r. przez Wernera, dotyczącej wartościowości i powinowactwa atomów w związkach organicznych.

Alfred Werner był wychowankiem szwajcarskiej uczelni, charakteryzującej się wysokim poziomem badań w zakresie chemii. Uczelnia miała ściśle powiązania z wybitnymi chemikami europejskimi. Został wykształcony tak, jak każdy ówczesny chemik europejski, a więc przede wszystkim jako chemik-organik. W tym okresie, a więc w drugiej połowie XIX wieku podstawę rozwoju chemii stanowiły badania z zakresu chemii organicznej. Chemia nieorganiczna, pozostająca w tyle z własnymi koncepcjami teoretycznymi⁶⁹ akceptowała mniej lub bardziej świadomie koncepcje strukturalne i poglądy chemii organicznej, co przejawiało się np. w

⁶⁹ Zob. przypis 15.

łańcuchowej teorii kompleksów amoniakalnych, związanej z nazwiskami Blomstranda i Jørgensena. Chemia fizyczna zaczynała dopiero określać swoją dziedzinę zainteresowań, jednak jej wpływ na chemię z końca XIX w. był już wyraźny.

Stereochemia węgla ograniczała się wówczas do analizy czynności optycznej związków organicznych, w oparciu o tetraedryczny model atomu węgla w tych związkach, zgodnie z zasadami podanymi przez van't Hoffa i Le Bela w 1874 r.⁷⁰ Podane w rozdziale traktującym o rozwoju stereochemii badania Wernera, ogłoszone w jego rozprawie doktorskiej z 1890 r.⁷¹ dotyczyły stereochemii oksymów i zakończyły się wprowadzeniem tetraedrycznego modelu atomu azotu w tych związkach. Zainteresowanie się związkami kompleksowymi przez młodego Wernera, liczącego wówczas 26 lat było logiczną konsekwencją jego krótkiej, lecz bardzo intensywnej działalności naukowej oraz było wywołane ówczesną sytuacją w chemii. Teoria koordynacyjna jest bowiem stereochemią atomów metali, przede wszystkim (choć nie wyłącznie) ciężkich, wiążących się z innymi „elektroujemnymi” atomami lub grupami. Podstawę tej teorii stanowiła wernerowska koncepcja powinowactwa (wartościowości) i pokonanie podstawowej przeszkody (dwa lata wcześniej!), jaką była sztywna teoria wartościowości sformułowana przede wszystkim w 1857 r. przez Kekulégo⁷².

Istota koncepcji Wernera sprowadza się do dwóch założeń: 1) atomy mają zdolność tworzenia związków (kompleksowych) nawet wówczas, gdy zgodnie z klasyczną nauką o wartościowości ich zdolność wiążąca jest wyczerpana; należy więc przyjąć, że prócz klasycznych, głównych sił wartościowości („Hauptvalenz”) istnieją jeszcze siły wartościowości pobocznej („Nebervalenz”); 2) atomy metali tworzących związki kompleksowe stają się atomami centralnymi, koordynującymi wokół siebie inne atomy lub grupy atomów, zwane obecnie ligandami; środki ligandów obsadzają naroża bryły o określonej symetrii, a atom koordynujący zajmuje środek geometryczny tej bryły. Liczbę ligandów Werner nazwał „liczbą koordynacyjną”.

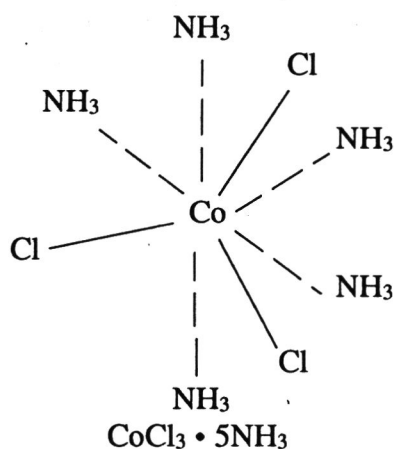
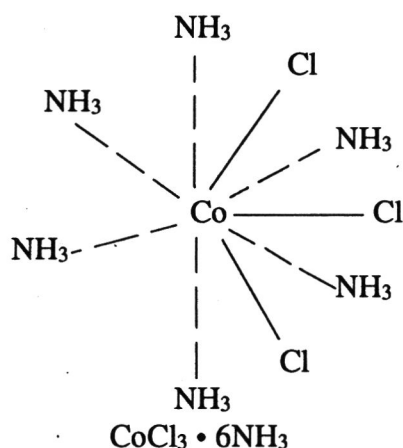
Według Wernera atom metalu ma określoną liczbę wartościowości głównych i pobocznych. Wartościowość główna może przyłączać tylko jony ujemne, podczas gdy wartościowość poboczna może wiązać zarówno jony ujemne, jak również obojętne grupy atomów. Wartościowości poboczne są skierowane symetrycznie od środka atomu metalu w przestrzeń

⁷⁰ Zob. przypis 29.

⁷¹ Zob. przypis 34.

⁷² Zob. przypis 6.

otaczającą ten atom, który dzięki temu staje się atomem centralnym. Tak np. w przypadku sześciu wartościowości pobocznych biegną one w kierunku naroży ośmiościanu foremego (oktaedru), w którego środku znajduje się ów atom centralny. Na poniższym schemacie liniami przerywanymi zaznaczone są kierunki wartościowości pobocznych, a liniami ciągłymi — wartościowości głównych. W fundamentalnej pracy Wernera z 1893 r., rozpoczynającej teorię koordynacyjną⁷³ kierunki tych wartościowości zostały zilustrowane na przykładzie kobaltiaków (amoniakalnych kompleksów soli kobaltu). Schemat a) ilustruje strukturę luteokobaltianu $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, zaś schemat b) — purpureokobaltianu $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$.



W tym drugim związku jeden atom chloru zajmuje miejsce szóstej cząsteczki amoniaku w związku $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ i jego wiązanie z atomem kobaltu biegnie wzdłuż kierunku wartościowości głównej atomu centralnego. Kierunki wartościowości głównych biegną w tych pierwszych schematach Wernera między kierunkami wartościowości pobocznych. Z tego powodu wzory te wykazują duże podobieństwo do przedstawionych wcześniej wzorów Horstmann⁷⁴. Warto dodać, że na tę koncepcję Wernera wpłynęły, jak można stwierdzić, klasyczne poglądy Franklanda z 1852 r. dotyczące pojęcia wartościowości⁷⁵ oraz późniejsza teoria wiązania chemicznego Blomstranda^{76,77},

⁷³ Zob. przypis 1.

⁷⁴ Zob. przypis 61.

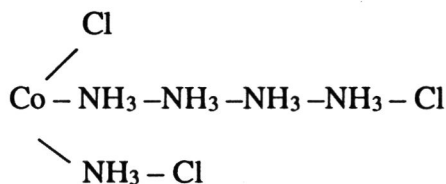
⁷⁵ Zob. przypis 4.

⁷⁶ Zob. przypis 12.

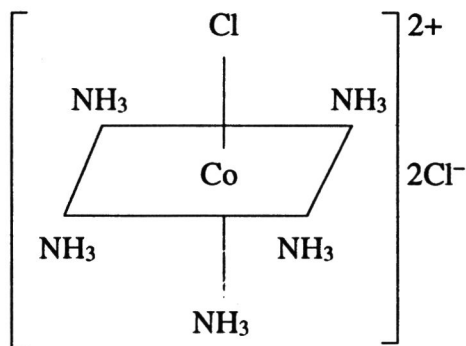
⁷⁷ R. Sołowiewicz, „Chemia w Szkole” 1992, t. 38, s. 80.

nawiązująca do koncepcji oddziaływań elektrostatycznych między atomami tworzącymi wiązania.

W następnych pracach Werner przyjął koncepcję jonowej budowy związków kompleksowych, co pociągnęło za sobą również zmianę pierwotnego poglądu dotyczącego ich struktury. Tak np. w podanych wyżej kobaltiakach atomy chloru, które ulegają dysocjacji (ściśle biorąc — jony chlorkowe) nie są, jak później twierdził twórca teorii koordynacyjnej, związane bezpośrednio z żadnym pojedynczym atomem w kompleksie, lecz są przyciągane przez dodatnio naładowaną sferę koordynacyjną jako całość. Pogląd ten wyprzedzał przyjętą dopiero później teorię jonowej budowy soli w stanie krystalicznym. Poniżej przedstawiono wzory purpu-reokobaltianu, czyli $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, jakie podawała teoria Jørgensena (a) oraz teoria Wernera⁷⁸ (b):



(a)



(b)

Jak można łatwo zauważyć, w obu wzorach jeden atom chloru jest bezpośrednio związany z atomem kobaltu, co pociąga za sobą brak jego właściwości kwasowych, tj. brak zdolności do dysocjacji. Wzór (a) sugeruje jednak pewną nierównocенność pozostałych atomów chloru, czego nie ma w przypadku wzoru (b), w którym oba te atomy chloru mają charakter jonowy.

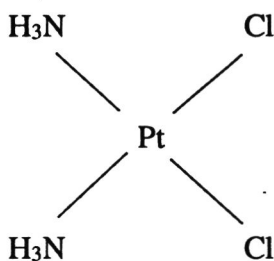
Rozpatrzmy jeszcze jako przykład proste wyjaśnienie izomerii dwóch związków kompleksowych platyny o wzorze $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, które zostały otrzymane i zbadane około 50 lat przed powstaniem teorii Wernera przez Peyrone'a⁷⁹ i Reiset⁸⁰. Izomeria tych związków daje się łatwo wyjaśnić,

⁷⁸ A. Werner: *On the constitution and configuration of higher-order compounds*, [w:] *Nobel Lectures, Chemistry*, Amsterdam, 1966, t. 1, s. 250.

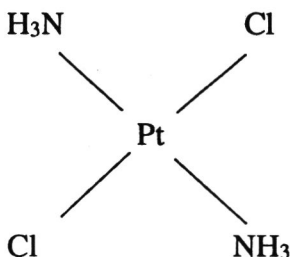
⁷⁹ M. Peyrone, „Ann. d. Chemie” 1844, t. 51, s. 1.

⁸⁰ J. Reiset, „Compt. Rend.” 1840, t. 10, s. 870; 1844, t. 18, s. 1103; „Ann. d. Chemie” 1840, t. 36, s. 111.

jeśli przyjąć, że mają one strukturę kwadratową i są izomerami typu „cis-trans”. Pogląd ten potwierdziły później badania strukturalne.



Izomer „cis”



Izomer „trans”

Termin „struktura płaskokwadratowa” został wprowadzony w 1931 r. przez Paulinga⁸¹. Powyższe związki nie są elektrolitami, co wskazuje, że liczba koordynacyjna platyny w tych związkach wynosi cztery.

Dalsze dowody słuszności swojej koncepcji strukturalnej Werner przedstawiał w licznych pracach, systematycznie publikowanych od 1893 r. Dla ustalenia struktury szczególne znaczenie miało określenie liczby izomerów, jakie tworzą związki koordynacyjne, zarówno izomerów optycznych, jak i stereoisomerów. Obszerne badania prowadzone przez Wernera wykazały słuszność jego koncepcji, mimo licznych sprzeciwów i ciągłej dyskusji z najpoważniejszym autorytetem z tej dziedziny, jakim był duński chemik Jørgensen, profesor uniwersytetu w Kopenhadze. Dyskusja ta zmusiła Wernera do nowych prac preparatywnych i badania właściwości fizykochemicznych licznych związków kompleksowych, przede wszystkim kobaltu, jak również platyny, niklu, chromu, miedzi i molibdenu, przy czym ligandami w tych związkach były zarówno jony i związki nieorganiczne, jak i organiczne. Efektem dyskusji była pełna akceptacja koncepcji Wernera przez świat nauki i przyznanie mu nagrody Nobla z chemii w 1913 r.

Kilka dowodów słuszności koncepcji koordynacyjnej warto przytoczyć, gdyż niewątpliwie mają one znaczenie historyczne. W latach 1893-1896, a więc równoległe z początkami teorii koordynacyjnej ukazały się prace Wernera i Miolatiego⁸², w których zostały podane wyniki badania przewodnictwa elektrycznego serii roztworów związków koordynacyjnych. Przewodnictwo molowe roztworów winno zgodnie z teorią przewodnictwa zależeć od

81 L. Pauling, „Jour. Amer. Chem. Soc.” 1931, t. 53, s. 1637.

82 A. Werner, A. Miolati, „Zeitschr. physikal. Chemie” 1893, t. 12, s. 35; 1894, t. 14, s. 506; 1896, t. 21, s. 225.

liczby jonów, na które ulega rozpadowi dany związek kompleksowy. Werner i Miolati badali przewodnictwo serii związków kompleksowych platyny, np. związków $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (1), $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ (2), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (3), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]\text{K}$ (4), $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$ (5). Stwierdzili oni, że przewodnictwo maleje prawie liniowo od związku (1) do związku (3), co wskazywało, że związek (1) tworzy w wyniku dysocjacji 3 jony, związek (2) — tylko 2 jony, a związek (3), praktycznie nie przewodzący prądu jest nieelektrolitem. Przewodnictwo roztworu związku (4) jest prawie takie samo, jak związku (2), a więc związek ten winien rozpadać się na dwa jony, natomiast związek (5) rozpada się na 3 jony, gdyż jego przewodnictwo jest takie samo, jak związku (1). Zależności te, przedstawione obrazowo na wykresach szybko przekonywały o słuszności koncepcji Wernera. Pozwalały one również na określanie przewodnictwa związków jeszcze nie otrzymanych, a szczegółowe pomiary przewodnictwa pozwalały na oznaczenie stopnia dysocjacji elektrolitycznej jonów kompleksowych.

Niezwykle staranne i systematyczne badania Wernera wywarły istotny wpływ na dalszy rozwój chemii koordynacyjnej. Można stwierdzić, że twórca tej teorii przekazał potomnym pierwotną postać tej teorii uzasadnioną we wszystkich szczegółach. Staranność ta przejawia się również w jego pracach referatowych, np.⁸³. Werner promował około 200 doktorów. W ciągu wielu lat pracował wraz z zespołem w trudnych warunkach lokalowych. Głównym terenem działalności jego doktorantów były piwnice instytutu chemicznego uniwersytetu w Zurychu, nazwane przez nich sarkastycznie „katakumbami”⁸⁴.

Nie jest możliwe podanie w ramach jednego artykułu nawet streszczenia olbrzymiego dorobku Wernera. Zacytujemy więc tylko niektóre prace, o niewątpliwym znaczeniu historycznym.

Badania izomerii optycznej wielu kompleksów metali zawierających amoniak, z liczbą koordynacyjną równą 6, w tym również kompleksów zawierających etylenodiaminę w charakterze liganda (związek ten zajmuje dwa miejsca w sferze koordynacyjnej) doprowadziły Wernera do ostatecznego wniosku o dominacji otoczenia oktaedrycznego (ośmiościennego) atomu centralnego przy tej liczbie koordynacyjnej. W badaniach wykonanych w latach 1911-1912^{85,86} Werner wykazał, że czynność optyczna nie jest wyłączną właściwością materii organicznej, lecz że może ona wystę-

83 A. Werner, „Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1907, t. 40, s. 15.

84 Zob. przypis 66.

85 A. Werner, „Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1911, t. 44, s. 873, 1887, 2445, 3272, 3279, 3132; 1912, t. 45, s. 121, 433, 865, 1228, 3061, 3281, 3287, 3249.

86 A. Werner, „Ann. d. Chemie” 1912, t. 386, s. 1.

pować w przypadku dowolnych cząsteczek, jeśli z elementów składowych daje się zbudować zwierciadlane odbicie.

Do istotnych stwierdzeń autora teorii koordynacyjnej należy ostateczne ustalenie, że w zasadzie nie ma różnicy między wartościowością główną i poboczną⁸⁷. Stwierdził to właściwie już w 1893 r., gdy wykazał, że wszystkie wiązania w jonie amonowym NH_4^+ są równocenne i jon ten ma strukturę tetraedryczną⁸⁸.

Zdobył Alfreda Wernera w zakresie chemii koordynacyjnej zawarte są w jego książce pt. *Nowsze poglądy w dziedzinie chemii nieorganicznej*⁸⁹. Wywarła ona silny wpływ na rozpowszechnienie się teorii koordynacyjnej i przyszłe badania w tej dziedzinie, w tym również na powstanie w okresie międzywojennym w Polsce ośrodka tych badań w politechnice lwowskiej, o czym pisze prof. W. Jakób⁹⁰. W książce twórcy teorii koordynacyjnej znajdują się inne, nowe poglądy, np. przypuszczenie o wykrytym dopiero później wiązaniu międzycząsteczkowym, nazywanym wiązaniem wodorowym. Werner jest twórcą nowej, oryginalnej koncepcji kwasów i zasad⁹¹, która wyprzedziła o 16 lat uznaną dziś powszechnie koncepcję kwasów i zasad Brønsteda⁹² i Lowry'ego⁹³. Jako pierwszy wykazał istotną rolę rozpuszczalnika w procesach kwasowo-zasadowych i jego zasługi w tej dziedzinie są często zapomniane. Poczynając od 1906 r. Werner badał wraz z Pfeifferem właściwości kwasowo-zasadowe jonów kompleksowych⁹⁴.

Alfred Werner był twórcą tzw. formy długiej układu okresowego, w której grupy poboczne klasycznego układu Mendelejewa zostały rozdzielone od grup głównych⁹⁵. Ta postać układu jest obecnie powszechnie przyjęta i na propozycję Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej sprzed kilku lat poszczególne grupy winny mieć numerację od 1 do

87 A. Werner, „Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1913, t. 46, s. 3674; 1914, t. 47, s. 1964, 1978.

88 Zob. przypis 1.

89 A. Werner: *Neuere Anscháuungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, wyd. I Braunschweig 1905, wyd. II 1909, wyd. III 1913.

90 W. Jakób; *Życiorys*. Maszynopis, archiwum Zakładu Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, cyt. wg. przypisu 100.

91 A. Werner, „Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1907, t. 40, s. 4133; zob. też przypis 4, s. 75.

92 J.N. Brønsted, „Rec. Trav. Chim.” 1923, t. 42, s. 718; „Chem. Revs.” 1923, t. 5, s. 231.

93 T.M. Lowry, „Chem. Ind. (London)” 1923, t. 42, s. 43; „Journ. Chem. Soc. London” 1927, s. 2554.

94 P. Pfeiffer, „Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1906, t. 39, s. 1864.

95 A. Werner, „Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1905, t. 38, s. 914, 2022.

18, przy czym nie wydziela się grup „głównych” i „pobocznych”⁹⁶. W układzie w postaci proponowanej przez Wernera można łatwo wydzielać bloki pierwiastków s, p, d i f-elektronowych; postać ta odegrała dużą rolę w tworzeniu teorii powłok elektronowych.

Chemia barwników zawdzięcza Wernerowi prawidłową interpretację powstawania laków, mianowicie stwierdził on, że są one wewnętrznymi solami metalokompleksowymi, w których metal jest związany równocześnie wartością główną i poboczną⁹⁷.

Teoria koordynacyjna Wernera została stosunkowo szybko zaakceptowana, co nie oznacza, że nie musiała ona staczać walk z dotychczasowymi poglądami na budowę związków kompleksowych, reprezentowanych przede wszystkim przez Jørgensena, o czym była mowa wyżej. Z ostrą krytyką teorii koordynacyjnej wystąpił niespodziewanie w 1902 r. polski fizykochemik Zawidzki, wówczas docent w katedrze prof. P. Waldena w politechnice w Rydze. Jako podsumowanie bardzo starannego artykułu przeglądowego dotyczącego teorii koordynacyjnej⁹⁸ podał własną krytykę tej teorii, atakując m.in. możliwość dzielenia wartościowości, szczególnie na wartościowość główną i poboczną, jak również uznał pojęcia atomu i cząsteczki za „krępujące (chemię — R.S.) pierwiastki pojęciowe”. Krytykę tę można uważać za efekt działania poglądów filozoficznych szkoły Ostwalda, którego Zawidzki był uczniem. Nasz wybitny badacz opublikował wprawdzie kilka prac z chemii związków kompleksowych, jednak później poświęcił się wyłącznie kinetyce chemicznej, z pełnym zresztą powodzeniem^{99,100}.

W literaturze naukowej z początków XX-go wieku można znaleźć prace krytykujące z różnych pozycji teorię koordynacyjną Wernera. Tak np. Friend¹⁰¹ sugeruje istnienie cyklicznych kompleksów amoniaku z chlorkiem platyny (IV), przyjmuje również strukturę cykliczną dla amoniaków metali i cyjanożelazianów¹⁰², negując tym samym istnienie struktury oktaedrycznej, przewidywanej przez teorię koordynacyjną. Prace te nie mogły jednak w żadnym stopniu podważyć solidnego już wówczas gmachu chemii koordynacyjnej.

96 Polskie Towarzystwo Chemiczne, *Nomenklatura Związków Nieorganicznych*, Warszawa, 1988.

97 A. Werner, „Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft” 1908, t. 41, s. 1062 i 2383.

98 J. Zawidzki, „Chemik Polski” 1902, t. 2, s. 817, 1129.

99 Zob. przypis 39.

100 R. Sołowiewicz, „Analecta. Studia i materiały z dziejów nauki” 1993, zeszyt 3.

101 J.A.N. Friend, „Journ. Chem. Soc. London” 1908, t. 93, s. 260, 1006.

102 J.A.N. Friend, „Journ. Chem. Soc. London” 1916, t. 109, s. 715.

W okresie przed I Wojną Światową chemię koordynacyjną popularyzowały w języku polskim artykuły przeglądowe opublikowane w „Chemiku Polskim”¹⁰³. Ich autorem był S. Borzekowski, według Strońskiego¹⁰⁴ asystent Wernera.

Bezpośredniego dowodu słuszności Wernerowskiej koncepcji budowy związków koordynacyjnych dostarczyły badania rentgenostrukturalne. Wprawdzie pierwszym jonem, którego struktura została ustalona już w 1914 r., a więc dwa lata po wykryciu zjawiska ugięcia promieniowania rentgenowskiego przez Lauego i współpracowników, był jon węglanowy¹⁰⁵, jednak pierwsze badania struktury związków kompleksowych na drodze rentgenograficznej zostały podjęte dopiero w 1921 r. przez Wyckoffa¹⁰⁶. Wykazał on, że wszystkie atomy chloru w heksachloroplatynianie(IV) amonu $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ są krystalograficznie identyczne, tzn. znajdują się w jednakowej odległości od atomu platyny i tworzą z nim jednakowe wiązania. Wynika stąd, że tworzą one ośmiościan regularny, w środku którego znajduje się atom platyny. Było to oczywiste i dokładne potwierdzenie koncepcji koordynacyjnej Wernera podanej przed przeszło ćwierć wiekiem.

Następnymi związkami koordynacyjnymi zbadanymi metodami rentgenostrukturalnymi były izomorficzne heksachlorocyniany(IV) K_2SnCl_6 i $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ (Dickinson¹⁰⁷, Scherrer i Stoll¹⁰⁸, Bozorth¹⁰⁹). Zbadana przez Wyckoffa¹¹⁰ struktura amoniaku chlorku niklu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ jest, jak się okazało, taka sama jak $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Strukturę oktaedryczną mają również heksahydraty, jak np. jon $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ w $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹¹¹. W 1922 r. Dickinson¹¹² wykazał, że grupy PtCl_4 i PdCl_4 w kompleksach chlorkowych tych metali mają strukturę planarną, zgodnie z przewidywaniami teorii koordynacyjnej. Dalsze badania rentgenostrukturalne w pełni potwierdziły wiele innych stwierdzeń tej teorii.

103 S. Borzekowski, „Chemik Polski” 1913, t. 13, s. 83, 107, 252 i 280.

104 I. Stroński, „Wiadomości Chemiczne” 1970, t. 24, s. 619, 805.

105 L. Pauling: *Problems of Inorganic Structures* [w:] P.P. Ewald, Fifty Years of X-Ray Diffraction, Utrecht, 1962.

106 R.W.G. Wyckoff, „Journ. Amer. Chem. Soc.” 1921, t. 43, s. 2292.

107 R.G. Dickinson, „Journ. Amer. Chem. Soc.” 1922, t. 44, s. 276.

108 P. Scherrer, P. Stoll, „Zeitschr. anorg. allg. Chemie”, 1922, t. 121, s. 319.

109 R.M. Bozorth, „Journ. Amer. Chem. Soc.” 1922, t. 44, s. 1066.

110 Zob. przypis 106.

111 C.A. Beevers, H. Lipson, „Zeitschr. Kristall.” 1932, t. 83, s. 123.

112 L. Pauling: *Problems of Inorganic Structures...* s. 142.

Gmach chemii koordynacyjnej, utworzony przed stu laty przez Alfreda Wernera został następnie wybitnie rozbudowany, szczególnie po wprowadzeniu do nauki elektronowej koncepcji wiązania chemicznego. W XX wieku wykazano, że zagadnienie wzajemnej koordynacji atomów i cząsteczek jest problemem niezwykle istotnym dla nauki i techniki. Z tego powodu chemia koordynacyjna jest stale aktualną dziedziną badań.