

Peter Hallpap
(Hrsg.)

Geschichte der Chemie in Jena im 20. Jh.

Materialien II: 1945 bis Mitte der 1960er Jahre

(Materialien aus dem gleichnamigen Seminar im Sommersemester 2004)

Inhalt

	<i>Peter Hallpap</i>	<i>Vorbemerkung</i>	S. 5
1.	Peter Hallpap	Die Chemie an der Universität Jena 1945 -1965	S. 7 – 22
2.	Egon Uhlig	Das Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena in den Jahren von 1958 bis 1968	S. 23 – 35
3.	Annett-Kathrin Gyra	Geschichte der Technischen Chemie in Jena 1945 – 1968	S. 37 – 45
4.	Helga Dunken	Die Entwicklung des Institutes für Physikalische Chemie von 1945 bis 1968 und das Wirken von HEINZ DUNKEN	S. 47 – 70
5.	Siegmond Reißmann	Die Entwicklung der Biochemie in Jena 1945 – 1980	S. 71 – 79
6.	Bruno Schönecker	Die Entwicklung der Steroidchemie in Jena	S. 81 – 102

Jena 2005

Egon Uhlig

Das Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena in den Jahren von 1958 bis 1968

Die Zeit, über die hier zu berichten ist, umfasst das Jahrzehnt von 1958 bis 1968, dem Jahr der Auflösung des Institutes im Zuge der "Dritten Hochschulreform". Es war bei Lichte besehen eine Übergangszeit mit zwei Etappen:

1. Das KOLDITZsche Interim (mit deutlich ISSLEIBScher Prägung auf dem Forschungssektor) bis zur weitgehenden Etablierung von UHLIG und PAETZOLD (1964).
2. Das Heraufdämmern der 3. Hochschulreform u. a. mit dem Einstieg A. FELTZENS in die Festkörperchemie.

Zur personellen Situation kann man in einem roten Prachtband "Friedrich-Schiller-Universität Jena 1962/63" [1] nachlesen:

- 1 Hochschullehrer
- 23 Oberassistenten und Assistenten
- 2 wissenschaftliche Mitarbeiter

Vier Oberassistenten bewegten sich auf ihre Habilitation zu. Alle Assistentenverhältnisse waren auf vier Jahre befristet, konnten aber, wenn ein Abschluss abzusehen war, verlängert werden. Das wissenschaftliche Personal war recht jung. WERNER JEHN mit seinen 35 Jahren war der Methusalem, der Institutsdirektor zählte 33 Lenze.

Im Studienjahr 1962/63 wurden 6 Dissertationen verteidigt und 17 Diplomarbeiten abgeschlossen. Allerdings hatte die Verteidigung damals noch formalen Charakter. Maßgebend war die "Doktorprüfung". Drei Fächer am Sonnabendvormittag im Beisein des Dekans. Vorher fragte dann noch ein Philosoph nach dem realexistierenden Sozialismus und seinem fortwährenden Segen.

In der Werkstatt arbeiteten zwei Mechaniker, ein Elektriker und ein Glasbläser. Es gab viele chemisch-technische Assistentinnen (10 – 15 CTA), die meisten arbeiteten in den Labors von Oberassistenten oder von Assistenten, die kurz vor der Promotion standen. Ihre Zahl erscheint hoch, man brauchte auch damals schon Planstellen - woher kamen diese? Nun im Gefolge der Agentenphobie der frühen fünfziger Jahre wurden in allen drei Häusern des Institutes Pfortneranlagen eingefügt und mit Rentnern besetzt. Die Phobie klang ab, und wir konnten die Pfortnerplanstellen Zug um Zug in solche für CTA ummodellieren.

Ein Kennzeichen des KOLDITZschen Interims war die Existenz von vier Arbeitskreisen (s. auch Tab. 1) mit etwa folgenden Mitarbeiterzahlen:

KOLDITZ	9
HEIN	9
ISSLEIB	3
UHLIG	2

Das Forschungsspektrum war deshalb recht breit:

- HEIN ließ weiter Probleme der chromorganischen Chemie bearbeiten.
- KOLDITZ hatte fluorchemische Aspekte im Blickfeld, aber auch Bindungsisomere.
- PAETZOLD (ab 1963) untersuchte Strukturfragen bei Selenverbindungen.
- Mein eigenes Gebiet waren die messende Komplexchemie sowie sterische und elektronische Einflüsse auf die Struktur von Komplexen der späten 3d-Elemente.

Die physikalischen Methoden, die uns zur Verfügung standen, waren bescheiden. So wurde großer Wert auf die präparative Kunst gelegt.

Wir hatten das Spektralphotometer VSU 1 von Zeiss, bei dem Spektren im VIS und nahen UV Punkt für Punkt gemessen werden mussten. Es gab auch noch ein russisches Spektralphotometer, genannt das "Russische Wunder", nach einem sowjetpatriotischen Film, der seinerzeit lief.

IR-Spektren konnten wir in der Organischen Chemie bzw. der Physikalischen Chemie aufnehmen lassen.

PAETZOLD hatte nach dem Dresdner Vorbild ein Ramanspektrometer aufgebaut.

Für die Untersuchungen an 3d-Element-Verbindungen war die magnetische Waage sehr wichtig, für die K. STAIGER eine Temperiereinrichtung entwickelt hatte für Messungen bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs.

Dem Zeitgeist entsprechend gab es einen radiochemischen Messplatz, der zwar im Vertiefungspraktikum, aber kaum in der Forschung genutzt wurde.

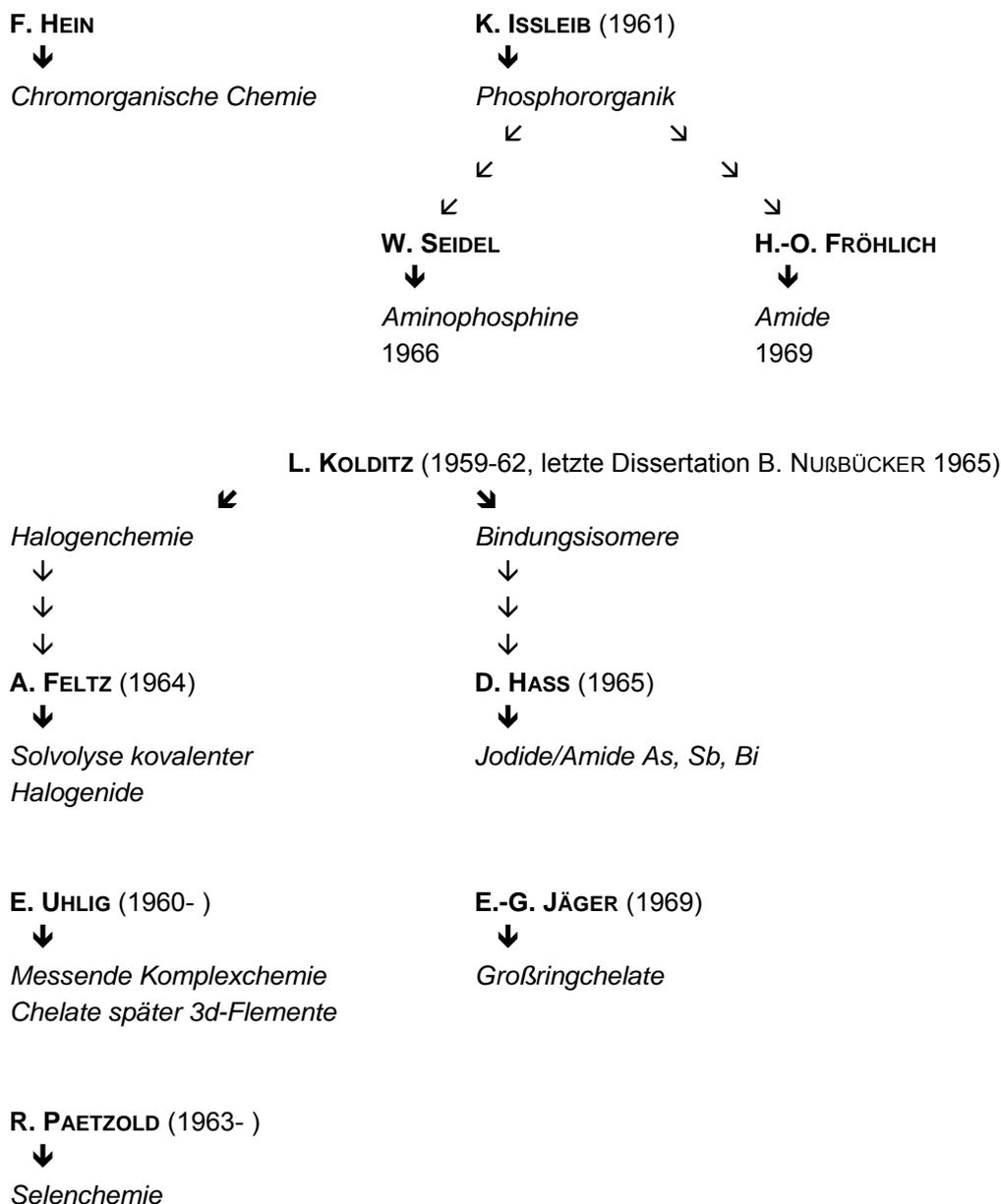
Damals war es nicht mehr üblich, Neuberufenen den Übergang mit neuen Geräten zu versüßen. So musste ich meinen pH-Messverstärker von Clamann und Grahnert, ohne den ich zu jener Zeit nun wirklich nicht auskam, in Leipzig ausleihen. LEOPOLD WOLF sei noch heute gedankt.

In den 60iger Jahren spielten bei der Strukturbestimmung spektroskopische Methoden die dominierende Rolle. Aber in immer stärkerem Maße kam die Röntgenkristallstrukturanalyse als Ultima ratio ins Spiel. Die war uns im Wesentlichen verschlossen. Zwar hatten W. HAASE und J. KRAUSSE in der Physikochemie die Methoden aufgebaut, aber die Filmmethode der damaligen Zeit war sehr zeitaufwändig und das schränkte das Potential stark ein. Immerhin konnten einige ungewöhnliche chromorganische Verbindungen aufgeklärt werden.

In den höchsten forschungsleitenden Gremien der DDR wurde der "Mut zur Lücke" als Gebot der Stunde propagiert. Vierkreisdiffraktometer fielen genau in diese Lücke. Das hat uns bis zum Ende der Arbeiter- und Bauernmacht sehr geschadet. Immerhin blieben uns auf diese Weise auch Peinlichkeiten wie diese erspart: Eine Wissenschaftlerin einer Universität, an der ich meine wissenschaftliche Ausbildung - allerdings lange vorher - erfahren hatte, ließ aus einer Reaktionsbrühe einen farblosen Kristall fischen und ohne chemische Analyse röntgen. Ein phantastisches Ergebnis: eine farblose tetraedrische Mo(II)-Verbindung! Nur F. COTTON, dem das spanisch vorkam, wies nach, dass im Ausgangsprodukt Zink als Verunreinigung enthalten war. Der gefischte Kristall war $Zn[P(CH_3)_3]_2Cl_2$, was Wunder dass er farblos war.

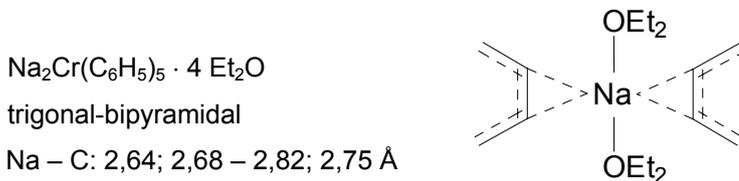
In der Tabelle 1 sind die Arbeitskreise dargestellt und auch die Ursprünge der Themen, die die Habilitanden bearbeiteten und die Jahre des Abschlusses. Aus der Tabelle geht hervor, dass diese Themen naheliegenderweise aus dem Arbeitsgebiet der jeweiligen ortsansässigen Doktorväter entsprangen; nur bei E.-G. JÄGER war es nicht so.

Tabelle 1
Arbeitskreise 1962

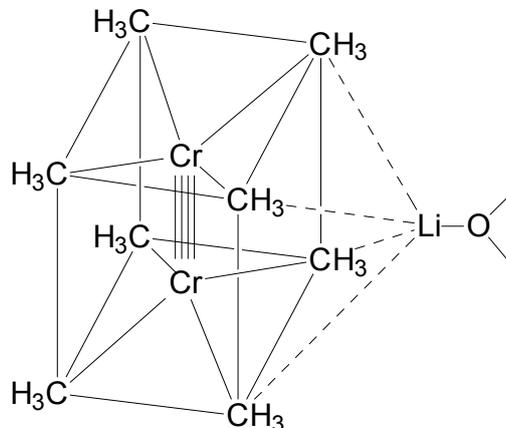
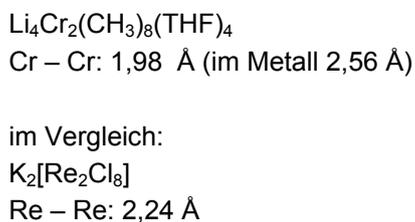


Zwei neue at-Komplexe, die unter F. HEINS Ägide von Institutsangehörigen dargestellt wurden, sind im Folgenden aufgezeichnet. Die ungewöhnlichen Strukturen wurden von der Röntgengruppe von J. KRAUSSE in der Physikochemie aufgeklärt. Weitgehende Klarheit über die Bindungsverhältnisse wurden aber erst Anfang der 90iger von GAMBAROTTA [2] geschaffen.

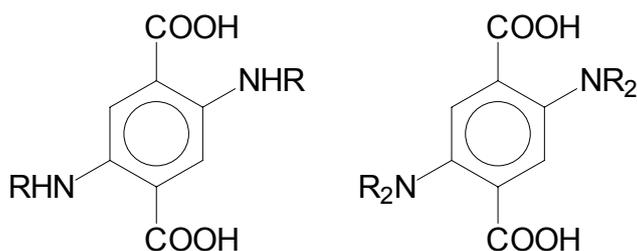
K. SCHMIEDEKNECHT synthetisierte den at-Komplex $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 4 \text{Et}_2\text{O}$ [3]. Die Struktur ist trigonal-bipyramidal mit der für Cr(III) ganz ungewöhnlichen Koordinationszahl 5. Natrium dient nicht nur zur Ladungskompensation, sondern es ist in das Molekülgerüst eingebaut und tritt mit C-C-Bausteinen zweier Phenylgruppen in Wechselwirkung, oder: Die Phenylgruppen verbrücken die kationischen Bausteine des at-Komplexes.



Einen Erkenntnisprung für die damalige Zeit brachte aber die dimere Species $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4 \text{THF}$ von J. OTTO [4]. Das Grundgerüst ist ein tetragonales Prisma. Vier Li-Atome stehen über den Prismenflächen mit einer Cr_2 -Einheit im Zentrum (zur Vereinfachung ist nur ein Li angegeben). Ein echter Schlager war der Cr-Cr-Abstand von 1,98 Å (Vgl. mit 2,56 Å im Metall). Es bot sich ein Vergleich mit $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ an. Auch hier liegt eine extrem kurze Metall-Metall-Bindung vor [5]. COTTON deutete sie als Vierfachbindung (Beteiligung von vier 5d-Orbitalen). Cr(II) hat die gleiche äußere d-Elektronenkonfiguration wie Re(III), nur mit 3d anstelle 5d. 30 Jahre später gab GAMBAROTTA eine andere Erklärung [2]: Nicht die Vierfachbindung, die die Theoretiker im Falle Cr(II) schon immer mit gemischten Gefühlen gesehen hatten, bringt die kurze Cr-Cr-Bindungslänge, sondern es ist eine Vielzahl agostischer Li-H-C-Wechselwirkungen.

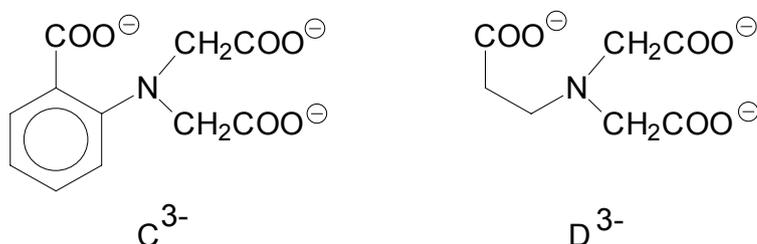


Ich hatte meine Arbeiten zur messenden Komplexchemie - in Leipzig begonnen - in Jena weitergeführt. Die Liganden leiteten sich von 2,5-Diaminoterephthalsäure ab. Sie enthielten z. T. mehr Donatorgruppen als die berühmten EDTA. Aber durch den starren aromatischen Ring waren sie fein säuberlich in zwei Gruppen A und B geteilt. Sie konnten nicht gemeinsam koordinieren, sich aber natürlich elektronisch über das π -Elektronensystem beeinflussen. Ergebnis: Ein Metallion in der Sphäre A (1-COOH und 2-NHR bzw. 2-NR₂) erschwert die Koordination eines zweiten in B (4-COOH und 5-NHR bzw. 5-NR₂) merklich. Aber die Störung geht zurück bei Liganden mit tertiären Aminfunktionen. Dadurch werden die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen aus der Ringebene herausgedreht, die mesomere Wechselwirkung wird zurückgedrängt.



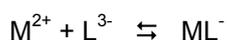
R z. B. —CH₂COOH / —CH₂CH₂OH

A. MARTIN [7] hat damals ein Mischungskalorimeter gebaut und zwei Liganden **C**³⁻ und **D**³⁻ untersucht, beides vierzählige Liganden, die mit Metallionen zwei fünf- und einen sechsgliedrigen Ring bilden. Aber der Sechsring von **C**³⁻ ist wegen des aromatischen Ringbestandteiles starr und elektronisch gestört.



Bei den Komplexstabilitätskonstanten K_{ML} gibt es eine ungewöhnliche Beziehung: **D**³⁻ verhält sich normal, denn MgD^- ist stabiler als CaD^- , **C**³⁻ (der "aromatische" Ligand) ist anomal, denn CaC^- ist stabiler als MgC^- .

Tabelle 2
Komplexstabilitätskonstanten nach MARTIN [7]



$$\Delta G_{ML} = -RT \ln K_{ML}$$

$$\Delta G_{ML} = \Delta H_{ML} - T \Delta S_{ML}$$

Kation	lgK _{ML}	ΔH _{ML} (kcal/Mol)	ΔS _{ML} (cal/Mol·grd)	Ligand
H ⁺	7,77	-1,7	29,9	C ³⁻
Mg ²⁺	4,01	7,6	44,0	
Ca ²⁺	5,08	1,3	27,7	
Ni ²⁺	9,48	1,5	48,3	
Cu ²⁺	10,93	1,8	56,1	
H ⁺	9,61	-5,2	24,6	D ³⁻
Mg ²⁺	5,52	3,4	35,6	
Ca ²⁺	5,04	-0,3	22,2	
Ni ²⁺	11,37	-3,6	39,9	
Cu ²⁺	13,22	-4,1	46,7	

Die thermodynamischen Größen sind auch sonst bemerkenswert. So ist der Komplex CuC^- sehr stabil ($\lg K_{\text{ML}} = 10,93$), aber ΔH_{ML} ist positiv! D. h. die Lösung wird bei der Bildung aus den Komponenten kälter, CuC^- ist also allein entropiestabilisiert. CuC^- ist auch stärker entropiestabilisiert als CuD^- . Die Bildung von Chelatringen ist allgemein mit einem Entropieverlust verbunden, wegen der Einschränkung der Beweglichkeit des Kohlenstoffskeletts, aber schon im freien Liganden C^{3-} ist der nachmalige Sechsringbaustein wegen des ankondensierten aromatischen Ringes in seiner Beweglichkeit eingeschränkt. Das positiviert ΔS_{ML} bei den Chelaten.

ΔS_{ML} ist bei beiden Kupfer(II)-Chelaten größer als beim Nickel(II). Ursache ist der dynamische Jahn-Teller-Effekt: die Achsen und damit das ganze Ligandensystem mit dem "Käfig" aus drei O und einem N fluktuieren.

MgD^- ist stabiler als MgC^- wegen der höheren Basizität von D^{3-} : $\lg K_{\text{HD}}$ ist fast zwei Einheiten größer als $\lg K_{\text{HC}}$. Aber CaC^- und CaD^- entsprechen sich in der Stabilität. Hier kommt wieder die Entropie zum Zuge. Der Entropiegewinn von CaC^{2-} wegen des starren aromatischen Anhangs (27,7 gegen 22,2) gleicht den Entropieverlust wegen sinkender Basizität von C^{3-} aus: 1,3 gegen -0,3.

Die Problematik der Fünf- und Sechsringe hat uns auch präparativ beschäftigt. Man glaubte damals, Nickel(II) sei oktaedrisch oder planar-quadratisch, und das Kristallfeldmodell sprach nachdrücklich dafür. Aber es kann auch anders kommen. M. MAASER und M. SCHÄFER untersuchten Sätze von aminsubstituierten Pyridinderivaten: Sechsringbildner **E** und Fünfringbildner **F** [8].

E bildet 1,1- und 1,2-Chelate, **F** 1,1- 1,2- und 1-3-Chelate.

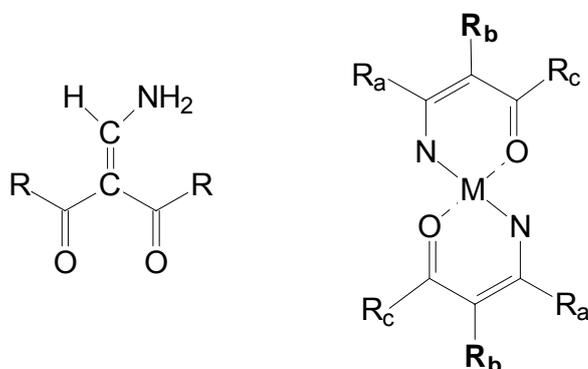
(Pyridin-2)- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$	$\text{Ni}(\text{N}_2\text{NHET})_2\text{Cl}_2$	cis-oktaedrisch
	$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{NH}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$	planar
N_2NR_2	$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{NMe}_2)\text{Cl}_2]_2$	gelbbraun
E	$\text{Ni}(\text{N}_2\text{NEt}_2)\text{Cl}_2$	rotviolett, tetraedrisch
(Pyridin-2)- CH_2NR_2	$[\text{Ni}(\text{N}_1\text{NMe}_2)_3](\text{ClO}_4)_2$	oktaedrisch
	$[\text{Ni}(\text{N}_1\text{NHi-Pr})_2](\text{ClO}_4)_2$	planar
N_1NR_2	$\text{Ni}(\text{N}_1\text{NEt}_2)\text{Cl}_2$	rotviolett, tetraedrisch
F		

Betrachten wir 1,1-Chelate von **F**: In Abhängigkeit von den Substituenten in der Seitenkette sind unterschiedliche Strukturen möglich. Der voluminöse Diethylaminosubstituent erzwingt eine monomere, tetraedrische Struktur. Die Dimethylaminverbindung hat in Lösung die gleiche Struktur, aber bei der Kristallisation geht das Rotviolett in Gelbbraun über, das deutete auf eine Assoziation hin. Die Kristallstrukturanalyse ergab einen dimeren Aufbau mit der Koordinationszahl 5 und zwei Chlorbrücken (die analoge Struktur bei einem Bromokomplex vgl. [9]).

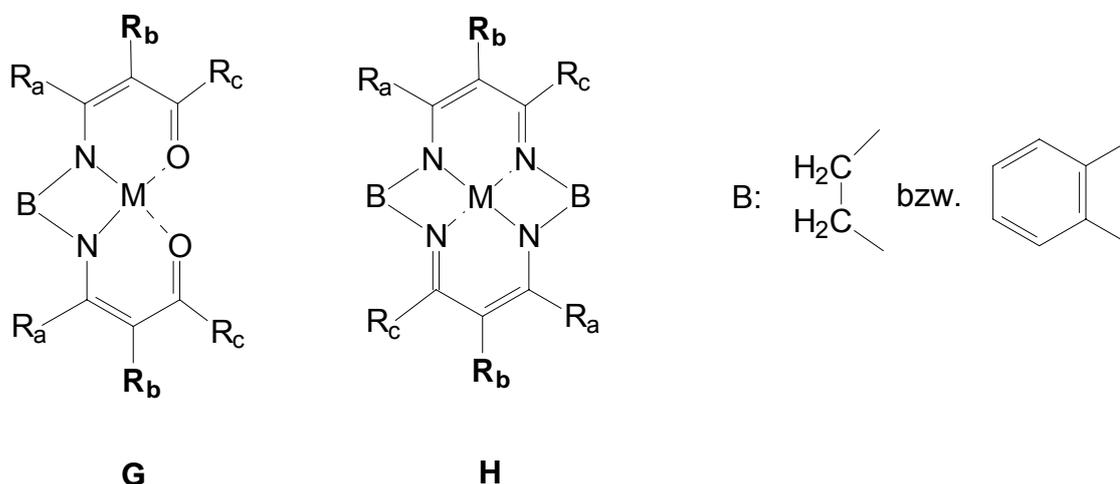
Etwa um die gleiche Zeit wurde Fünferkoordination bei Nickel(II) als Strukturmuster auch im SACCONischen Arbeitskreis in Florenz nachgewiesen [10].

Am Anfang der Habilitationsschrift von E.-G. JÄGER stehen die einprägsamen Worte, dass Metallkomplexe "nach dem Vorbild der Natur" auch in Zukunft der Ausgangspunkt für entscheidende Entwicklungsrichtungen der "angewandten" Chemie sein werden. Hier die Argumentation: Bei einigen Fermenten sind Chelatkomplexe die grundlegenden Bestandteile. Oft bildet ein makrocyclischer Ligand ein stabiles, planares Chelatgefüge, meist mit ungesättigten Chelatsechsringen und freien (oder leicht substituierbaren) axialen Koordinationsstellen, die zur Aktivierung anderer Moleküle dienen können. Bekannt war, dass durch geringfügige Änderungen in der Peripherie des Liganden (z.

B. bei Eisen-Porphyrin-Komplexen) die katalytischen Eigenschaften stark abgewandelt werden können. Aber es gab nicht einmal Angaben über das weniger komplexe Vorfeld, nämlich den Einfluss verschiedener Substituenten am Liganden auf die Reaktivität freier, vor allem axialer Koordinationsstellen in planaren Komplexen.

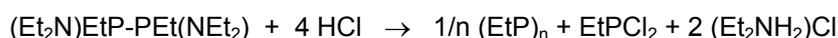
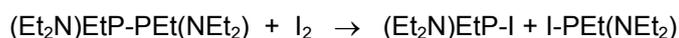
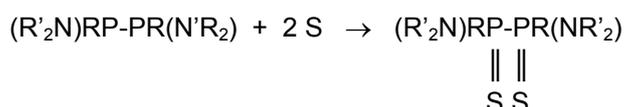


Die Arbeiten hatten zwei Wurzeln, die JÄGERSche Dissertation und der allgemeine Zeitgeist mit seiner Fokussierung auf Polymere, auch geeignet erscheinende Metallchelate blieben davon nicht verschont. E.-G. JÄGER hatte der Orientierung des Arbeitskreises von LEOPOLD WOLF gemäß Metallkomplexe von α -(Aminomethylen)- β -dicarbonylverbindungen untersucht. Diese Komplexe enthielten noch carbonylähnliche Funktionen, die bei Einsatz passender Reaktionspartner und bei angemessenen Bedingungen den Aufbau von metallhaltigen Polymeren ermöglichen könnten. Damit wurde es aber nichts. Die Kondensation mit bifunktionellen Aminen führte zu Makrocyclen hoher chemischer Stabilität. Ich erinnere mich eines Komplexes, der die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure klaglos überstand. JÄGER-Komplexe nannten Eingeweihte die neuen Verbindungen.

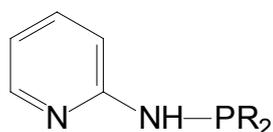
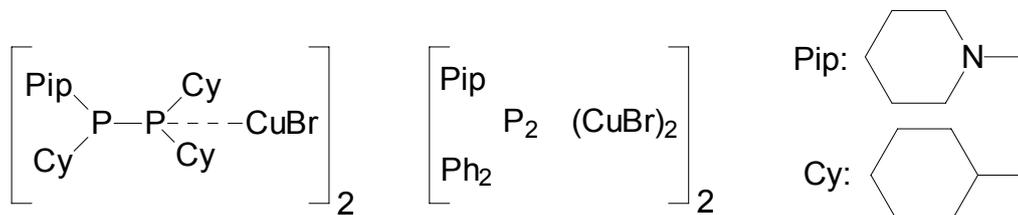


Für die Klärung des Substituenteneinflusses wurden die oben gezeigten Ligandensysteme, besonders **G**, herangezogen, und hier wieder das Vermögen in der axialen Position Basen wie Pyridin anzulagern. Eine besondere Rolle konnten dabei Substituenten in meso-Position (R_b) zugeordnet werden. Acylsubstituenten in dieser Position ermöglichten erst die Templatreaktion zum Makrocyclus **H**, wenn als Kondensationspartner aliphatische Diamine wie en angeboten wurden. Für die Untersuchungen zum Substituenteneinfluss erwiesen sich die Nickel(II)-Komplexe als besonders geeignet. Orientierende Untersuchungen machten die besondere Reaktivität von Großringen mit "biokatalytisch" wichtigen Kationen (Fe, Co) deutlich.

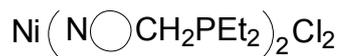
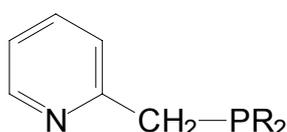
W. SEIDEL verfolgte in seiner Habilitationsschrift einen Pfad, der von Ergebnissen seiner Dissertationsschrift ausging: "Synthese, Reaktionen und komplexchemisches Verhalten aminsustituierter Diphosphine" und betrachtete dabei auch die elektronische Verwandtschaft eines CR₂- mit einem NR-Kettenglied. Schwefel addiert an beide P-Atome. Dagegen wird die P-P-Bindung von Halogenen oder Halogenwasserstoffen gespalten, aber im ersten Fall erfolgt die Spaltung additiv, im zweiten disproportionierend.



Im komplexchemischen Verhalten ist eine deutliche Differenzierung zwischen den weichen d¹⁰-Ionen Ag(I), Cu(I), Cd(II) oder Hg(II) und den späten 3d-Ionen Co(II) und Ni(II) festzustellen, wenn auch stets eines der P-Atome koordiniert. Von den d¹⁰-Zentralatomen konnten dimere, aber auch polymere Komplexe isoliert werden, wobei man im zweiten Fall eine Brückenfunktion des Aminobiphosphins postulieren muss. Bei leichter Temperaturerhöhung kann bei einem Cadmium-Komplex, wie bei Chlorwasserstoffeinwirkung eine Spaltung der P-P-Bindung erfolgen.



$$\mu_{\text{eff}} = 1,92 \text{ B.M.}$$



$$\mu_{\text{eff}} = 2,26 \text{ B.M.}$$

Pyridylaminophosphine sind die "elektronischen" Verwandten der Picolylphosphine, die M. SCHÄFER untersuchte [8], und sie sind wie diese Chelatfünfring-Bildner. Nickel(II) bildet mit beiden u. a. 1,2-Komplexe mit ungewöhnlichen magnetischen Momenten. Es ist bemerkenswert, dass SACCONI [13] 1970 für den Magnetophor NiN₂P₂Cl (Fünferkoordination!) eine Stellung an der Grenzlinie

zwischen Triplett- und Singulett-Zustand postuliert, was für beide Komplexe Spinisomerie erwarten lässt. Die gemessenen magnetischen Momente passen dazu.

Die Thematik, die H. O. FRÖHLICH in seiner Habilitationsschrift [14] verfolgte, wurde durch seine früheren Untersuchungen zum Ligandverhalten von sekundären Phosphiden angeregt. Prototypisch wurden Diphenylamido- und N,N'-Diphenylethylendiamido-Liganden (**K**, **L**) eingesetzt. **K** fungiert aus sterischen und elektronischen Gründen einzählig. In gewisser Weise normal sind der planare Nickel(II)-Komplex **K'** und der tetraedrische **K''**. Daneben gibt es auch neutrale sowie at-Komplexe mit ungewöhnlicher Zusammensetzung und ungewöhnlichen magnetischen Momenten. Für den Kobalt(II)-Komplex **M** konnte eine Co-Co-Wechselwirkung nachgewiesen werden. Ein interessantes präparatives Detail: Dioxan ist als Reaktionsmedium sehr geeignet, weil die Addukte durchweg gut kristallisieren. Die Alkaliderivate des NPh_2^- bilden dipy-Addukte, deren VIS-Spektren durch intensive CT-Banden charakterisiert sind. Das gleiche gilt für die zugehörigen Metallkomplexe.

$[\text{Ph-N-Ph}]^-$ K	$[\text{Ph-N-H}_2\text{CH}_2\text{-N-Ph}]^{2-}$ L		
	$(\text{py})_2\text{Co}(\text{NPh}_2)_2$ K''	$(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NPh}_2)$ K'	
$\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2 \cdot 2 \text{Dx}$ 4,92 B.M.	$[\text{Co}(\text{NPh}_2)_2]_2$ 1,72 B.M. M		
	$\text{Co}(\text{PhNCH}_2\text{CH}_2\text{NPh})$ 2,44 B.M.		
$\text{K}[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_4]$ 5,76 B.M.	$\text{K}_2[\text{Co}(\text{PhNCH}_2\text{CH}_2\text{NPh})_2]$ 5,10 B.M.	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{PhNCH}_2\text{CH}_2\text{NPh})_2] \cdot 1,5 \text{Dx}$ 2,80 B.M.	

Die z. T. vielversprechenden Versuche zum Einsatz der neuen Verbindungen für die Butadien-1,4- bzw. Ethen-Polymerisation, die H. O. FRÖHLICH am Ende der Habilitationsphase durchführte, sind den massiv vorgetragenen Forderungen nach "Praxisrelevanz" geschuldet. In den 60er und 70er Jahren wären solche Untersuchungen an anorganisch-chemischen Hochschulinstituten in Bayern, Hessen usw. nicht vorstellbar gewesen. H. O. FRÖHLICH hat sie aber mit Geschick bis Ende der 80er Jahre weiter geführt und damit einen wichtigen Beitrag gegen die Umprofilierungspolitik ausgewählter Sektionsleitungen geleistet.

L. KOLDITZ setzte in Jena seine Arbeiten über bindungsisomere Substanzen fort [15]. Prototypisch sind Halogenverbindungen des Phosphors und Antimons der Oxidationsstufe 5. Sie zeichnen sich durch ausgesprochene "Plastizität" aus, d. h. neben kovalenten Isomeren mit Fünferkoordination treten auch solche mit ionischer Struktur auf.

Ein signifikantes Beispiel ist PCl_2F_3 , ein Gas, das bei $7,1^\circ\text{C}$ kondensiert. Das ionische Isomere ist $[\text{PCl}_4]^+ [\text{PF}_6]^-$. Das altbekannte Phosphor(V)-chlorid zeigt, dass auch die Änderung des Aggregatzustandes die Isomerisierung bewirken kann. Das gilt oft auch für den Übergang in polare Lösungsmittel. So ist SbCl_5 in Acetonitril oder auch als dessen Addukt wahrscheinlich ionisch zu

formulieren ($[\text{SbCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{SbCl}_6^-)$). Die kationischen Species streben im Falle des Phosphors oder Arsens tetraedrische Strukturen an, beim Antimon aber schon oktaedrische.

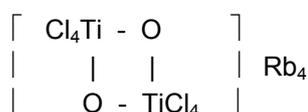
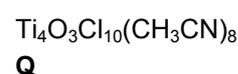
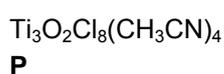
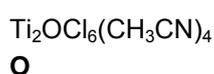
Die Strukturvorschläge konnten leider nicht durch Schwingungsspektroskopie oder durch RKSA untermauert werden, sondern beruhen auf chemischen Untersuchungen. Kationische Species unterliegen glatt der Hydrolyse ($[\text{SbCl}_4]^+$, $[\text{As}(\text{OEt})_4]^+$), anionische, vor allem fluorhaltige, sind dagegen recht stabil (PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^-). Das erklärt wohl auch, warum bei Anwendung robusterer Methoden (thermischer Abbau) die Isolierung partieller Hydrolyseprodukte möglich war. Dieser Verbindung galt das KOLDITZsche Interesse dann in breitem Maße und das war der Anfang des Forschungsvorhabens Fluorchemie, das später an der Humboldt-Universität und am Akademie-Institut über Jahrzehnte verfolgt wurde. Genannt seien primäre Hydrolyseprodukte $\text{M}^I [\text{M}^V\text{F}_5(\text{OH})]$, vor allem aber sekundäre, wie etwa $[\text{NEt}_4][\text{F}_4\text{Sb}(\text{OH})_2]$ [16].

Die Strukturaufklärung bediente sich der IR-Spektroskopie mit der Interpretation charakteristischer Banden. Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Chemie. So wurde für die Verbindung $\text{K}_2[\text{F}_4\text{AsO}_2\text{AsF}_4]$ ein viergliedriger As_2O_2 -Ring nachgewiesen [17].

A. FELTZ hatte sich in seiner Dissertation mit partiellen Hydrolyseprodukten von Zirkonium-Fluorokomplexen wie etwa $\text{M}^I[(\text{HO})\text{ZrF}_3]$ beschäftigt. Seine folgenden Untersuchungen [18] galten weiterhin Verbindungen der Elemente der 4. Nebengruppe Er ging aber zu den Chloriden über und legte, wegen der Beziehungen zum Silicium, besonderen Wert auf das Titan.

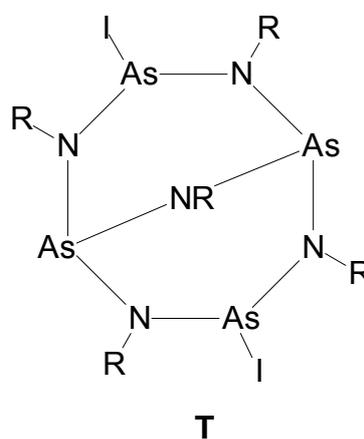
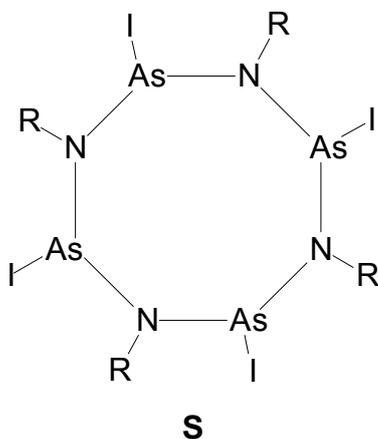
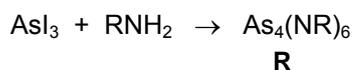
Die Hydrolyseneignung nimmt natürlich im Vergleich zu den Fluorverbindungen stark zu. Um die Heftigkeit der Reaktion zu mindern und vor allem um Zwischenprodukte fassen zu können, wurde Acetonitril als Verdünnungsmittel eingesetzt. Je nach der Reaktionsführung wurden Verbindungen wie **O**, **P** und **Q** isoliert. **P** und **Q** sind offenbar kettenförmig, aber im Gegensatz zu den von den Verhältnisformeln her vergleichbaren Siliciumverbindungen wird durch Addition von Acetonitril die Koordinationszahl 6 erreicht.

Aus **O** kann ein Salz mit fünffach koordiniertem Anion dargestellt werden. Die für das Titan(IV) ungewöhnliche Struktur wird offenbar durch das voluminöse Kation erzwungen. Das entsprechende Rubidiumsals hat nach Aussage des IR-Spektrums eine dimere Struktur mit zwei Oxobrücken.



Auch D. HASS erhielt die Anregungen für seine Untersuchungen aus dem wissenschaftlichen Umfeld von LOTHAR KOLDITZ. Es ging um die Reaktion primärer Amine mit den Triiodiden des Arsens, Antimons und Wismuts, sowie mit den Estern der arsenigen bzw. der Arsensäure. Bei den Triiodiden sind einfache Additionsreaktionen und im Anschluss Aminolysen möglich. Die Aminolysen dominieren beim Arsen, die Additionen beim Wismut. In glatter Reaktion entsteht aus AsI_3 die Verbindung **R** mit der von As_4O_6 bzw. P_4O_6 her bekannten Käfigstruktur [19]. Als Zwischenprodukte konnten noch die cyclischen Verbindungen **S** und **T** nachgewiesen werden, wobei die letztere den Einstieg in die Käfigstruktur anzeigt. Bei den Untersuchungen an Arsensäureestern wurde $\text{As}(\text{OCH}_3)_5$ erhalten und

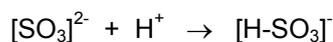
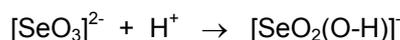
bei 165 °C destilliert. Die Verbindung war in einer Zeit angeregter Diskussionen über die Fünfbindigkeit des Arsens sehr interessant.



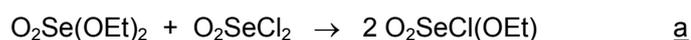
DIETER HASS verstarb schon Anfang der 90er Jahre. Ich sah in ihm einen guten, praktisch veranlagten Chemiker. Im Institutsbetrieb war er kreativ und zuverlässig. Er war mit KOLDITZ aus Berlin gekommen und dahin ging er nach seiner Habilitation wieder zurück. Er erhielt eine Professur, wurde Sektionsdirektor, schließlich 1986 Rektor. Das war an der Humboldt-Universität eine einflussreiche Position. Dieter Hass war aber kein Ideologe. Solche Persönlichkeiten wurden am Ende der DDR-Zeit von der Obrigkeit geschätzt. Ich denke dabei auch an ALFRED TZSCHACH, ein in Jena angeschliffenes „Urgestein aus dem Wald“. Er ist schon 1989 verstorben.

ROLAND PAETZOLD war der Meisterschüler ARTHUR SIMONS in Dresden. Dieser war neben JOSEPH GOUBEAU einer der ersten in Deutschland, der die Schwingungsspektroskopie, zeitlich bedingt vor allem die Ramanspektroskopie, als Methode zur Lösung von Struktur- und Bindungsproblemen in die anorganische Chemie einführte. Am Ende seiner Laufbahn widmete er sich besonders den Schwefelverbindungen. ROLAND PAETZOLD dehnte diesen Forschungsaspekt auf das Selen aus. Da die Zahl der damals bekannten Selenverbindungen beschränkt war, mussten neue Synthesen entwickelt werden, etwa um Vergleichsmaterial zum Schwefel hin zu gewinnen. Aus Schwingungsspektren wurden über charakteristische Schwingungen Valenzkraftkonstanten berechnet. Dabei konnte wegen der großen Massendifferenz zwischen Sauerstoff und Selen meist das Zweimassenmodell benutzt werden.

Vergleiche mit analogen Schwefelverbindungen zeigten, dass der Bindungsgrad in einem SO- größer ist als in einem SeO-Fragment. Als Ursache dafür wird die in den Selenverbindungen verminderte π -Bindungsstärke angesehen. Daraus leitet sich eine größere Polarität und damit Basizität der SeO-Bindung ab. Das macht sich im Falle der selenigen Säure in der leichteren Bildung von Acidiumsalzen und im höheren pK_5 -Wert bemerkbar. R. PAETZOLD stellte auch eine höhere Tendenz zur Ausbildung hybridisierter σ -Bindungen bei den leichteren Hauptgruppenelementen allgemein zur Diskussion und zunehmende Bedeutung von p-Zuständen bei den schwereren [20]. Daraus resultiert für das freie Elektronenpaar am Selenion ein höherer s-Charakter und eine schwächere Richtungsorientierung. Die Protonierung erfolgt daher im Gegensatz zum Sulfit an einem der Sauerstoffatome. Der Strukturunterschied von Disulfiten und Diseleniten lässt sich in analoger Weise erklären.



Dass nicht nur die Schwingungen der Selenverbindungen vermessen, sondern dass im Haus 2 auch synthetisiert wurde, konnte man riechen. Es war nicht mehr das feine Phosphinodeur wie zu ISSLEIBS Zeiten. SIEGMUND BOREK, für penible Arbeitsweise nicht bekannt, trug den neuen Duft auch in die Mensa und erregte dort Aufsehen. Man darf auch nicht vergessen, dass Selen(VI)-Verbindungen starke Oxidationsmittel sind. ROLF KURZE wollte einen Ligandenaustausch gemäß a im Bombenrohr bei erhöhter Temperatur bewerkstelligen. Der Schlag, er fand im Haus 1 statt, war nicht zu überhören. Eine rote Selenwolke stand im Raum. Selbst der Stahlmantel des Bombenrohrs war gleichsam wie ein eingeritzter Stil einer Löwenzahnpflanze eingerollt. Der gewünschte gemischte Ester konnte aber doch dargestellt werden, wenn der Säureester dosiert zugegeben wurde.



R. PAETZOLD diskutierte Bindungsfragen auf dem damals üblichen Standpunkt, d. h. unter Beteiligung von 3d- bzw. 4d-Orbitalen. In der heutigen Zeit werden d_{π} - p_{π} -Wechselwirkungen als sehr gering eingeschätzt, allerdings sollen sie doch Bedeutung für die Strukturbildung haben.

Als ich 1960 aus Leipzig nach Jena kam, fand ich ein der Forschungsarbeit sehr zuträgliches Klima vor. Es gab keine langwierigen, realsozialistisch verbrämten Versammlungen, in Spitzenzeiten mit Einzelbefragungen der Assistenten und Oberassistenten, wie sie als studentische Vorbilder zu ihrer heiligen Pflicht der Vaterlandsverteidigung mit der Waffe in der Hand ständen. Man würde heute sagen, es gab keinen Psychoterror und man war eigentlich gezwungen zu arbeiten. Allerdings: Jede Neueinstellung von Hilfsassistenten musste von der FDJ abgesegnet werden, das gelang im Allgemeinen ohne Schwierigkeiten. Nur bei BERND MACHELETT im Jahre 1965 sollte das nicht geschehen sein; da kam sogar der Kader-MÖLLER vorbei, was nicht sehr angenehm war.

Wir hatten mit der "Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie" ein DDR-beheimatetes Fachorgan, das auch auswärts gelesen wurde. KONRAD STEIGERS Untersuchungen zum magnetischen Verhalten von Kupfer(II)-Chelaten mit Aminoalkoholen und Pyridyl(2)-ethylaminen wurden von HATFIELD und HODGSON in Chapel Hill durch eine Serie von Strukturanalysen untersetzt und die Ursachen für den temperaturabhängigen Paramagnetismus geklärt [21]. Erst 2002 hat der Herausgeber von "Organometallics" DIETMAR SEYFERTH noch einmal die HEINSchen Arbeiten zu den chromorganischen Verbindungen umfassend gewürdigt [22]. Auf die JÄGER-Komplexe habe ich schon hingewiesen.

Mit Macht brandete dann die Praxisrelevanzwelle heran.

ROLAND PAETZOLD wollte sowieso sein Arbeitsgebiet erweitern, die Selenchemie war ihm wohl zu eng. Die Photochemie war seinem wissenschaftlichen Naturell durchaus angemessen, zumal ihm das Sektionsdirektorat zwar nicht auf administrativem, aber doch auf dem wissenschaftlichen Gebiet etwas Zeit zum Luftholen ließ.

ADALBERT FELTZ griff festkörperchemische Fragestellungen auf, etwa Chalcogenidgläser oder auch Ferroelektrika.

Die Koordinations- und Metallorganochemie wurde in Jena und in der ganzen weiten DDR als Spielwiese für Esoteriker eingestuft. Das war eine schwierige Zeit. Glücklicherweise wurde damals der Wert metallorganischer Verbindungen als homogener Katalysatoren in Polymerisations- und Oxidationsprozessen erkannt. Auf diesem Schiff konnten wir, wenn auch meist in schwerem Wasser, segeln.

HANS-OTTO FRÖHLICH hat lange Jahre erfolgreich auf diesem Gebiet gearbeitet. Allerdings, es blieb immer etwas Luft für Grundlagenuntersuchungen. Ich denke nur an die stabilen Übergangsmetallmesityle [23] oder die Kopplung von Acetaldehyd und CO₂ an Nickel(0)-Rümpfe [24]. ERNST-GOTTFRIED JÄGER konnte, man muss schon sagen in der Stille, als erster in der DDR und wohl auch in Deutschland die Biokoordinationschemie anstoßen. Er machte Verbindungen, die u. a. fest waren, aber das gepriesene Photo-opto-elektronische ging ihnen primär ab. Ich will aber den zentralen und vor allem lokalen Wissenschaftslenkern gern konzedieren, dass sie nicht ganz so verbissen waren, wie sie manchmal taten.

Mit der Sektionsgründung am 19.03.1968 wurde auch das Institut für anorganische Chemie, wie wir heute wissen, zeitweilig aufgelöst. Dem Institutsdirektor wurde gedankt, und das war doch auch etwas.

Literatur

- [1] Wiss. Zeitschrift FSU 12, Nr. 7/8 (1963)
- [2] How, S.; Gambarotta, S.; Bensimon, C.: J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 3556
- [3] Müller, E.; Krausse, J.; Schmiedeknecht, K.: J. Organomet. Chem. 44 (1972) 127
- [4] Kurras, E.; Otto, J.: J. Organomet. Chem. 4 (1965) 114
Krausse, J.; Marx, G.: J. Organomet. Chem. 65 (1974) 215
- [5] Cotton, F. A.: Inorg. Chem. 4 (1965) 334
- [6] Uhlig, E.: Z. Chem. 2 (1962) 201
- [7] Martin, A.; Uhlig, E.: Z. anorg. allg. Chem. 375 (1970) 166
- [8] Uhlig, E.: Z. Chem. 18 (1978) 440
- [9] Butcher, R.; Sinn, E.: Inorg. Chem. 16 (1977) 2334
- [10] Ciampolini, M.: Inorg. Chem. 5 (1966) 35
- [11] Jäger, E. G.: Habilitationsschrift Jena 1969
- [12] Seidel, W.: Habilitationsschrift Jena 1966
- [13] Sacconi, L.: J. Chem. Soc. A 1977, 248; Coord. Chem. Rev. 8 (1972) 351
- [14] Fröhlich, H.-O.: Habilitationsschrift Jena 1969
- [15] Kolditz, L.: Z. Chem. 3 (1963) 291
- [16] Kolditz, L.; Nussbücker, B.: Z. anorg. allg. Chem. 337 (1965) 191
- [17] Dunken, H.; Haase, W.: Z. Chem. 3 (1963) 433
- [18] Feltz, A.: Habilitationsschrift Jena 1965
- [19] Hass, D.: Habilitationsschrift 1965
- [20] Paetzold, R.: Z. Chem. 4 (1964) 321
- [21] Hodgson, D.: Progr. Inorg. Chem. 19 (1975) 173
- [22] Seyferth, D.: Organometallics 21 (2002) 2800
- [23] Seidel, W. u. a.: Z. Chem. 14 (1974) 25; 16 (1976) 115; 17 (1977) 185
- [24] Walther, D.; Dinjus, E.; Sieler, J.: Z. Chem. 23 (1983) 237