

Alex Werner : le premier suisse lauréat du prix Nobel de chimie

Autor(en): **Kauffmann, George B.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences et compte rendu des séances de la Société**

Band (Jahr): **45 (1992)**

Heft 3: **Archives des Sciences**

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740342>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

ALFRED WERNER,
LE PREMIER SUISSE LAURÉAT DU PRIX NOBEL DE CHIMIE

PAR

George B. KAUFFMAN

(Conférence donnée à l'occasion de la remise de la médaille Marc-Auguste Pictet 1992)

Sa vie et son œuvre

Alfred Werner, le fondateur de la chimie de coordination, est né à Mulhouse (France) le 12 décembre 1866. Il était le quatrième et dernier enfant du ferronnier Jean-Adam Werner et de sa seconde femme, Salomé Jeanette Tesché. Après l'annexion en 1871 de l'Alsace à l'empire allemand, la famille décida de rester à Mulhouse et les Werner continuèrent à parler le français à la maison; leurs sympathies allaient entièrement à la France.

L'esprit de révolte et de résistance à l'autorité qui avait tellement marqué l'enfance de Werner pourrait bien avoir contribué au caractère révolutionnaire et iconoclastique de la théorie à laquelle son nom est resté attaché. Malgré son grand respect de la science allemande – la plupart de ses articles scientifiques furent publiés dans des périodiques allemands – les liens politiques et culturels de Werner l'attachaient à la France.

Sa mère avait été convertie du protestantisme au catholicisme et, à l'âge de six ans, Werner fut inscrit à l'Ecole catholique libre des Frères (Bruderschule) où les traits dominants de sa personnalité, une inébranlable confiance en lui-même et une grande indépendance qui l'empêchait de se soumettre aveuglément à l'autorité, devinrent rapidement évidents. L'enseignement religieux des Frères n'eut apparemment pas beaucoup d'effet sur lui car plus tard il ne montra jamais un bien grand intérêt pour la religion. De 1878 à 1888 Werner fréquenta l'Ecole professionnelle (Höhere Gewerbeschule), une école technique où il étudia la chimie. A cette époque il installa également son propre laboratoire dans une grange qui se trouvait derrière sa maison. Déjà à cet âge Werner s'intéressait à la classification, à la systématisation, aux relations entre isomères. Son premier article scientifique, intitulé "Contribution de l'acide urique, des séries de la théobromine, caféine et leurs dérivés", un manuscrit holographe qu'il soumit en septembre 1885 à Emilio Noelting, directeur de l'Ecole de chimie de Mulhouse, était peu solide sur le plan du raisonnement chimique et écrit dans un style banal, mais son envergure et les tentatives audacieuses de systématisation qui y étaient développées laissaient déjà entrevoir les sommets intellectuels que Werner allait atteindre quelques années plus tard. En 1885-1886 Werner accomplit une année de service militaire obligatoire dans

l'armée allemande, à Karlsruhe où il suivit également des cours de chimie organique à la Technische Hochschule. Il entra ensuite à l'Ecole polytechnique fédérale de Zürich où il fit des études de chimie sous la direction de Arthur Hantzsch, Georg Lunge, Heinrich Goldschmidt et Emil Constam.

Werner était typiquement un génie du non quantitatif. A l'Ecole polytechnique fédérale il échoua en mathématique et pendant toute sa carrière ses contributions ont été essentiellement de nature qualitative; même ses travaux sur la conductivité, avec Arturo Miolati, furent seulement semiquantitatifs. Ses échecs en géométrie descriptive sont en revanche plus étonnants dans la mesure où sa théorie de la coordination représente une application ingénieuse de la géométrie à la chimie.

Le 3 août 1889, Werner obtint son diplôme en chimie technique. En 1889 et 1890, il travailla dans le laboratoire de chimie technique de Lunge en qualité d'assistant non rémunéré, tout en faisant sous la direction de Hantzsch un travail de recherche pour lequel il obtint sa thèse de doctorat le 13 octobre 1890.

Durant une période de trois ans (1890-1893), brève mais fertile, Werner publia ses trois travaux théoriques les plus importants. Sa thèse de doctorat, intitulée "Über räumliche Anordnung der Atome in Stickstoffhaltigen Molekülen" fut sa première publication et reste sa contribution la plus connue et la plus importante en chimie organique.

En étendant le concept de l'atome de carbone tétraédrique de Le Bel et van't Hoff (1874) à l'atome d'azote, Werner et Hantzsch ont simultanément pu expliquer l'isométrie géométrique d'un grand nombre de composés contenant de l'azote trivalent (oximes, composés azo, acides hydroxamiques) et ont pour la première fois placé la stéréochimie de l'azote sur une base théorique solide.

Malgré des attaques de Victor Meyer, Karl von Auwers, Eugen Bamberger et d'autres, qui se prolongèrent pendant plusieurs décades dans le 20^e siècle, la théorie de Werner-Hantzsch a résisté à l'épreuve du temps. Aujourd'hui, avec seulement quelques modifications mineures, elle est à côté de la théorie de Le Bel – van't Hoff sur le carbone tétraédrique, une des pierres angulaires de la stéréochimie.

Werner consacra les deux années suivantes à préparer sa thèse d'habilitation intitulée "Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz", dans laquelle il s'attaque à August Kékulé, le patriarche de la chimie organique structurale. Dans ce travail Werner tenta de remplacer le concept de Kékulé des valences dirigées avec rigidité par sa propre approche, plus flexible, dans laquelle il considère l'affinité comme une force attractive diversement divisible, émanant du centre d'un atome et agissant également dans toutes les directions. Avec ce nouveau concept et sans postuler l'existence de valences dirigées, Werner fut en mesure de retrouver les formules de configuration de van't Hoff acceptées à l'époque. Bien que cette importante publication contienne les germes qui ont donné ensuite naissance à la notion de valence primaire (Hauptvalenz) et de valence secondaire (Nebenvalenz) de la théorie de coordination, elle ne parlait que de composés organiques. Ce travail fut malheureusement publié dans un périodique peu connu et il n'attira que faiblement l'attention de la communauté scientifique jusqu'au jour où, en 1904, ses concepts furent discutés dans le premier livre de Werner.

Durant le semestre d'hiver 1891-1892, Werner travailla sur des problèmes de thermochimie avec Marcellin Berthelot au Collège de France. A l'exception de la publication d'un travail mineur sur un nitrate basique de calcium et l'incorporation de données thermochimiques dans les notes de cours ultérieures de Werner, ce "Wanderjahr" eut peu d'effet sur lui. L'acceptation de la thèse d'habilitation de Werner par les autorités suisses au début de 1892 lui permit de retourner à l'Ecole polytechnique fédérale de Zürich en qualité de privat-docent. Il n'y resta pas longtemps car en automne 1893 il fut nommé professeur extraordinaire à l'Université de Zürich, successeur de Victor Merz, où il resta pendant un quart de siècle. En 1894 Werner épousa Emma Wilhelmine Giesker, une habitante de Zürich; il acquit aussi la nationalité suisse. L'année suivante il fut promu au rang de professeur ordinaire. Il devait sa nomination à l'Université de Zürich à la réputation qu'il avait acquise pratiquement du jour au lendemain suite à la publication de son mémoire théorique le plus important intitulé "Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen" (1893) dans lequel il expose les postulats de base de sa théorie de la coordination.

Les circonstances qui entourent l'apparition de la théorie de la coordination fournissent un exemple classique du trait de génie, comparable aux rêves de Kékulé sur la liaison des atomes de carbone entre eux (1858) et sur le cycle de benzène (1865). Werner était un privat-docent de 26 ans relativement inconnu, dont l'intérêt majeur était en chimie organique et qui avait une connaissance très limitée de la chimie inorganique. Pourtant, un jour il se réveille à 2 heures du matin avec la solution de l'énigme des "composés moléculaires"; elle lui était apparue dans un éclair. Il se leva et écrivit avec une telle vitesse qu'à 5 heures de la même après-midi il avait terminé sa publication la plus importante.

Pendant les dix ans qui suivirent, Werner s'intéressa aussi bien à la chimie organique qu'inorganique. Il avait été nommé à l'Université de Zürich pour enseigner la chimie organique et ce ne fut qu'à partir du semestre d'hiver 1902-1903 qu'on lui confia l'enseignement du cours principal de chimie minérale, un enseignement qu'il poursuivra, avec celui de chimie organique, pendant toute sa carrière. Bien qu'il s'intéresse de plus en plus à la chimie de coordination, plus d'un quart de ses publications traite de sujets de chimie organique, comme les oximes, les acides hydroxamiques et hydroximiques, les phénanthrènes, les sels de carboxonium et de carbothonium, les hydroxylamines, les composés azo, azoxy, hydrazo et nitro, les colorants et aussi l'inversion de Walden.

Néanmoins, c'est sur la chimie minérale que repose solidement la réputation de Werner. Il commença par une étude sur des ammines de métaux, des hydrates et des sels doubles, mais bientôt ses idées s'étendirent à toute la chimie inorganique et trouvèrent même des applications en chimie organique. Il a été le premier à montrer que la stéréochimie est un phénomène général, pas limité aux composés du carbone, et ses idées sur la valence et la liaison chimique ont stimulé la recherche ultérieure sur ces sujets fondamentaux.

La théorie de la coordination, avec ses concepts d'indice de coordination, de valences primaires et secondaires, de composés d'addition et d'intercalation, de configu-

rations octaédriques, plan-carré et tétraédriques, n'a pas seulement fourni une explication aux "composés moléculaires" connus mais a également prédit l'existence de nombreux composés inconnus, dont les découvertes ultérieures vinrent conforter toujours davantage les idées controversées de Werner. Il a reconnu et donné un nom à de nombreux types d'isoméries en chimie minérale: isométrie de coordination, de polymérisation, d'ionisation, d'hydrate, de sel, de position de coordination et de valence. Il a également proposé des explications pour les composés polynucléaires, les ions métalliques hydratés, l'hydrolyse et les acides et les bases.

La plupart des chimistes se sont probablement familiarisés avec les idées de Werner davantage par ses livres que par ses publications. Son premier "Lehrbuch der Stereochemie" (1904) n'atteignit jamais la popularité de son second ouvrage "Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie" (1905), qui connut cinq éditions. Au fur et à mesure que la réputation de Werner croissait et que la valeur de ses idées était reconnue, il reçut de nombreuses offres d'universités du continent, qu'il déclina toutes. Il fut nommé membre d'honneur de nombreuses sociétés scientifiques et reçut des distinctions de plusieurs universités européennes et américaines. En 1913, il devint le premier citoyen suisse à recevoir le prix Nobel de chimie "en reconnaissance de son travail sur la liaison des atomes dans les molécules, grâce auquel il a projeté une nouvelle lumière sur d'anciens problèmes et a dévoilé de nouveaux domaines de recherche, particulièrement en chimie inorganique".

Peu de temps après, il commença à montrer des signes d'une maladie dégénérative chronique (l'artériosclérose du cerveau aggravée par un abus d'alcool) qui progressivement ruina sa santé physique et ses facultés mentales. Le 15 octobre 1919, il fut contraint de démissionner; il mourut exactement un mois plus tard après de longues souffrances.

Aujourd'hui, alors que l'importance pratique et théorique des composés de coordination n'est plus mise en doute, il est clair que les fondements de la chimie inorganique structurale ont été posés par Werner qui à juste titre a été appelé le Kékulé "inorganique".

La chimie de coordination

Bien que Werner se soit vu attribuer le prix Nobel 1913 spécifiquement pour son œuvre monumentale sur les composés de coordination, les implications et les applications de ses recherches s'étendent loin au-delà des confins de la chimie inorganique. En réalité, elles ont été d'une inestimable valeur en biochimie, en chimie analytique, organique et physique, de même que dans des sciences apparentées comme la cristallographie et la minéralogie. Déjà avant qu'il ne commence sa série de travaux de recherche sur les "composés moléculaires", un tour de force sans précédent, ayant nécessité le travail d'un quart de siècle, Werner était fortement intéressé par un des problèmes les plus fondamentaux de la chimie, la nature et l'affinité chimique et de la valence. "Les composés moléculaires" lui fournirent un moyen passionnant d'explorer ce domaine.

Il peut paraître surprenant que la théorie de la valence de Kékulé, si souple et féconde en chimie organique, se soit révélée être pratiquement une entrave en chimie minérale. Cependant, de son propre aveu, le concept d'une valence constante proposé

par Kékulé se révéla embarrassant pour le chimiste. Au lieu d'abandonner cette idée manifestement insoutenable, Kékulé accentua pourtant encore son erreur en faisant appel, pour continuer à la soutenir, à un concept encore moins satisfaisant, celui de "composé moléculaire". Un exemple ou deux suffisent à illustrer le concept de "composé moléculaire" de Kékulé. Puisqu'il considérait que les valences de l'azote et du phosphore valaient invariablement trois, Kékulé se voyait contraint de considérer le chlorure d'ammonium et le pentachlorure de phosphore comme des "composés moléculaires", avec pour formules $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ et $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ respectivement.

La séparation par Kékulé des substances en "composés moléculaires" et "composés de valence" en fonction de leur accord avec la doctrine de la valence constante avait tout au plus une certaine valeur pour une classification formelle mais ne pouvait en aucun cas expliquer la nature des forces intervenant dans la formation des "composés moléculaires" par combinaison des "composés de valence".

Alors que Kékulé se débarrassait des métal-ammines en les rejetant dans les limbes des "composés moléculaires", d'autres chimistes ont développé des théories hautement élaborées dans le but d'expliquer la constitution et les propriétés de ces curieuses substances. La plus largement acceptée et la plus fructueuse fut celle proposée en 1869 par Christian Wilhelm Blomstrand, qui était professeur de chimie à l'Université de Lund. Cette théorie des chaînes fut ensuite modifiée durant les années 1880 et 1890 par le chimiste qui allait devenir l'adversaire scientifique principal de Werner, Sophus Mads Jørgensen, professeur de chimie à l'Université de Copenhague.

Sous l'influence prédominante que la chimie organique exerçait durant la seconde moitié du 19^e siècle, Bolmstrand suggéra que les molécules d'ammoniac pouvaient se lier entre elles pour former des chaînes $-\text{NH}_3-$ d'une manière analogue aux chaînes $-\text{CH}_2-$ des hydrocarbures. Dans cette théorie on tenait aussi compte des différences de réactivité entre divers atomes et groupes dans les métal-ammines. Par exemple, les atomes d'halogène qui ne pouvaient pas être précipités immédiatement par le nitrate d'argent étaient considérés comme attachés directement à l'atome métallique tandis que ceux qui pouvaient l'être étaient considérés comme liés dans la chaîne des groupes $-\text{NH}_3-$. Malgré ses limitations, cette théorie fut en mesure de corrélérer un nombre considérable de données empiriques.

Dans sa théorie révolutionnaire, qui marquait une rupture abrupte avec les théories classiques de la valence et de la structure, Werner postulait l'existence de deux types de valences, primaires ou ionisables (Hauptvalenz) et secondaires ou non ionisables (Nebervalenz). D'après cette théorie, chaque métal a, dans un état d'oxydation donné (valence primaire) un nombre de coordination bien défini – c'est-à-dire un nombre donné de valences secondaires qui doivent être satisfaites. Alors que les valences primaires peuvent lier seulement des anions, les valences secondaires peuvent lier aussi des molécules neutres comme l'ammoniac, l'eau, des amines organiques, des sulfures et des phosphines. Ces valences secondaires sont dirigées dans l'espace autour de l'ion métallique central (arrangement octaédrique pour l'indice de coordination 6, plan-carré ou tétraédrique pour l'indice de coordination 4) et ces

aggrégats forment alors un “complexe” qui devrait exister en solution sous la forme d'une entité discrète.

La validité d'une théorie scientifique réside dans sa capacité d'expliquer les faits connus et d'en prédire de nouveaux. En examinant le succès avec lequel la théorie de coordination de Werner satisfait cette exigence nous prendrons en considération deux aspects de la chimie des métal-ammines: leur constitution (comment les atomes et les groupes constitutifs sont liés) et leur configuration (l'arrangement spatial de ces atomes et de ces groupes). Bien que nous nous limitions essentiellement aux composés du cobalt (III), qui ont un nombre de coordination de 6, nous garderons à l'esprit que Werner utilisait des arguments similaires pour prouver la constitution et la configuration des composés tétracoordinés.

Le premier travail expérimental que Werner a publié pour étayer sa théorie de la coordination est une étude de conductivité faite en 1893-1896 en collaboration avec Arturo Miolati. Selon cette nouvelle théorie, la charge d'un ion complexe devrait être égale à la somme des charges de l'atome central et des coordinats. Par conséquent, si on remplace successivement les molécules neutres d'ammoniac (A) d'une métalammine (MA_6) par des anions (B), le nombre d'ions provenant des composés ainsi formés devrait progressivement diminuer jusqu'au moment où apparaît un non-électrolyte et devrait augmenter ensuite au fur et à mesure que le complexe devient anionique.

Le principe d'additivité des conductivités équivalentes des sels, énoncé par Friedrich Kohlrausch en 1879, fournissait à Werner et Miolati une méthode concenable pour déterminer le nombre d'ions dans divers complexes. Après avoir établi l'ordre de grandeur des conductivités de divers types de sels, ils purent démontrer le parfait accord des conductivités mesurées (Figure 1) avec celles prévues par la théorie de la coordination. Leurs résultats étaient aussi en accord avec le nombre d'atomes de halogène précipitables. Les formules et le nombre d'ions qui en résulte selon les deux théories sont donnés dans le tableau 1.

Pour les composés appartenant aux trois premières classes, les propriétés électrolytiques prédites par les deux théories sont identiques et des mesures de conductivité ne permettent pas de choisir entre les deux. En revanche, dans le cas des triammines, le caractère ionique est radicalement différent d'après les deux théories et les conductivités de ces composés devinrent un sujet important et âprement disputé. Malheureusement, les valeurs trouvées par Werner et Miolati pour la conductivité de certains non-électrolytes n'étaient pas toujours nulles, à cause de réactions de substitution par des molécules d'eau:



Jørgensen profita aussitôt de ces “désaccords” pour tenter de discréditer les résultats de Werner et Miolati. Cependant, dans sa capacité d'expliquer les complexes anioniques et sa démonstration de l'existence d'une série de transition continue (Übergangsreihe) des métal-ammines (MA_6) aux sels doubles (MB_6), la théorie de Werner réussissait dans un domaine où la théorie de Blomstrand-Jørgensen ne pouvait pas prétendre la concurrencer. La technique du “comptage des isomères” comme moyen de prouver une configuration

TABLEAU I.

Class of Compound	BLOMSTRAND-JØRGENSEN		WERNER	
	Formula	No. of Ions	Formula	No. of Ions
Hexaammines MA_6	$\begin{array}{l} \text{Co} \begin{cases} \text{NH}_3-\text{NO}_2 \\ \text{NH}_3-\text{NO}_2 \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NO}_2 \end{cases} \\ \downarrow -\text{NH}_3 \end{array}$	4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$	4
Pentaammines MA_5B	$\begin{array}{l} \text{Co} \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3-\text{NO}_2 \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NO}_2 \end{cases} \\ \downarrow -\text{NH}_3 \end{array}$	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$	3
Tetraammines MA_4B_2	$\begin{array}{l} \text{Co} \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NO}_2 \end{cases} \\ \downarrow -\text{NH}_3 \end{array}$	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$	2
Triammines MA_3B_3	$\begin{array}{l} \text{Co} \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NO}_2 \end{cases} \\ \downarrow -\text{NH}_3 \end{array}$	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	0
Diammines MA_2B_4	Unaccountable	—	$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	2
Monoammines MAB_5	Unaccountable	—	Unknown for Cobalt	(3)
Double Salts MB_6	Unaccountable	—	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	4

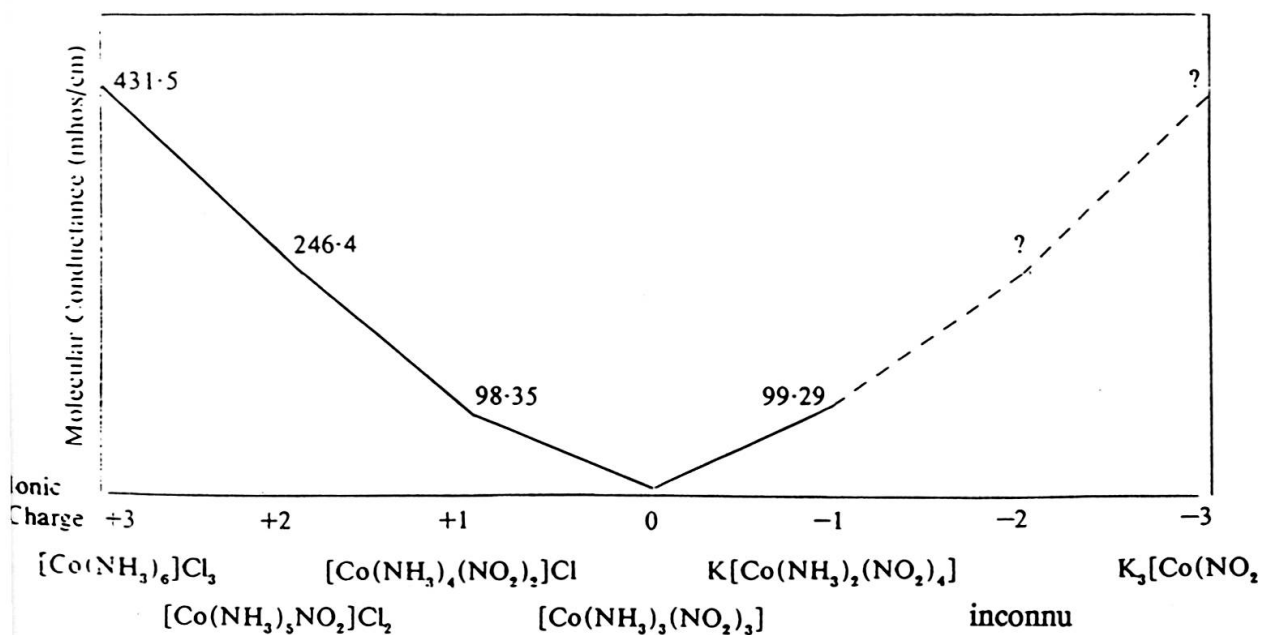


FIG. 1.

Conductivité des composés de coordination du cobalt(III) (Werner et Miolati, 1894).

n'a pas été imaginée par Werner. L'idée d'une configuration octaédrique, avec ses conséquences géométriques quant aux nombre d'isomères attendus, avait été considérée par van't Hoff en 1875 déjà et la méthode générale est mieux connue grâce aux travaux faits en 1874 par Wilhelm Körner avec les dérivés di- et trisubstitués du benzène.

Mais c'est indéniablement avec les travaux de Werner que la méthode de comparer le nombre et le type d'isomères réellement préparés avec le nombre et le type prévus pour différentes configurations atteint l'apogée de son développement. Grâce à cette méthode Werner put non seulement discréditer totalement la théorie rivale des chaînes de Blomstrand-Jørgensen mais démontrer sans équivoque que les complexes du cobalt trivalent possèdent une configuration octaédrique plutôt qu'un autre arrangement symétrique possible, comme celui d'un hexagone plan ou d'un prisme à base triangulaire. La méthode est illustrée dans la figure 2 et dans le tableau 2.

Dans la plupart des cas le nom et le type d'isomères qui étaient connus correspondaient aux prévisions découlant d'un arrangement octaédrique mais il y avait quelques exceptions et il fallut à Werner plus de vingt ans pour accumuler les preuves définitives en faveur de ses idées. Par exemple, le cas le plus connu d'isomérisation géométrique (*cis-trans*) avait été observé (par Jørgensen) non pas parmi les simples

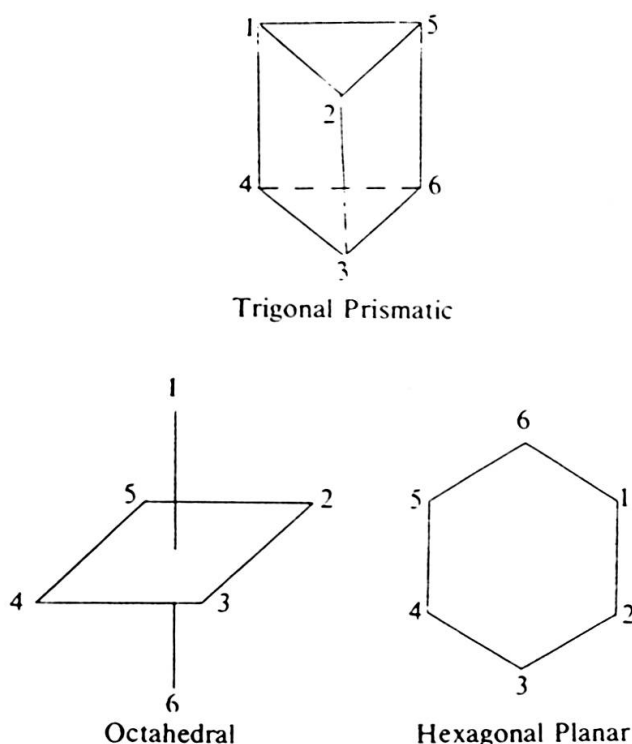


FIG. 2.

Configurations possibles pour l'indice de coordination 6.

TABLEAU II.
Nombre d'isomères prédits.

Compound Type	Octahedral	Hexagonal Planar	Trigonal Prismatic*
MA ₆	One	One	One
MA ₅ B	One	One	One
MA ₄ B ₂	Two (1,2; 1,6)	Three (1,2; 1,3; 1,4)	Three (1,2; 1,3; 1,4)
MA ₃ B ₃	Two (1,2,3; 1,2,6)	Three (1,2,3; 1,2,4; 1,3,5)	Three (1,2,3; 1,2,5; 1,2,6)
M(AA) ₃	Two <i>Optical</i> Isomers	One	Two <i>Geometrical</i> Isomers

* des composés de coordination avec cette configuration ont été synthétisés en 1965.

tétraammines MA₄B₂ mais parmi les sels M(AA)₂B₂ dans lesquels les quatre molécules d'ammoniac étaient remplacées par deux molécules du bidentate (chélate) organique basique éthylènediamine (en), c'est-à-dire parmi les complexes de formules CoCl₄ · 2en connus sous les noms de praséo (vert) et violéo (violet). Jørgensen était d'avis que la différence de couleur était due à la manière dont étaient liées les deux molécules d'éthylènediamine, tandis que Werner considérait ces complexes comme des stéréoisomères, c'est-à-dire des composés formés des mêmes atomes, liés de la même manière, mais différents par l'orientation de ces atomes et des liaisons dans l'espace (Figure 3).

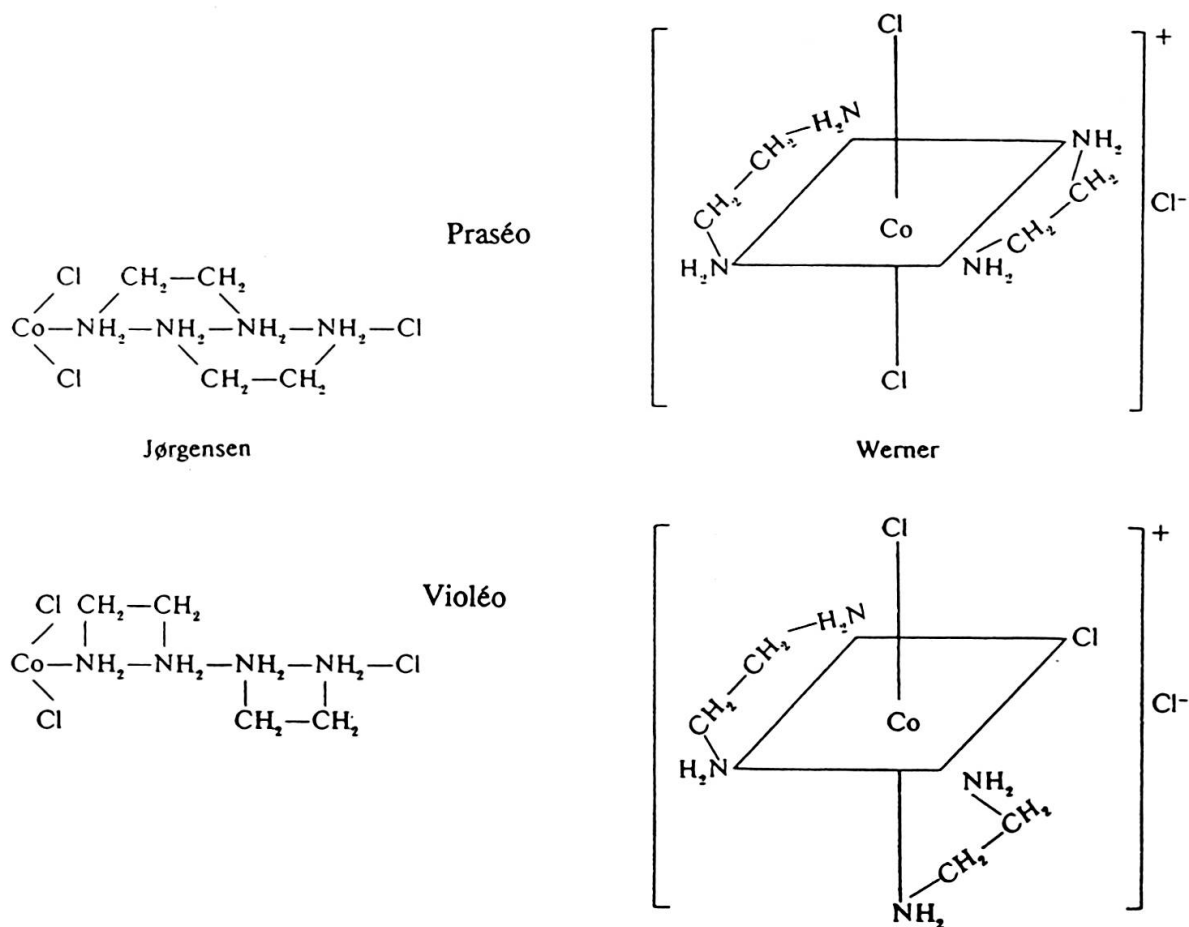


FIG. 3.

Formules de Jørgensen et de Werner pour les isomères praséo et violéo des complexes CoCl₃ · 2en.

Si ce type d'isomérisation était simplement la conséquence d'un arrangement octaédrique, comme le soutenait Werner, on devait aussi pouvoir l'observer parmi les simples tétraammines MA_4B_2 , qui ne renferment pas l'éthylènediamine. Cependant, pour les composés $[Co(NH_2)_4 Cl_2]X$, on ne connaissait que la série praséo.

Jørgensen, en empiriste confirmé, critiqua tout à fait logiquement la théorie de Werner parce qu'elle prévoyait l'existence de composés qui étaient inconnus. Ce n'est qu'en 1907 que Werner réussit à préparer des violéo tétraammines $cis-[Co(NH_3)_4 Cl_2]X$, instables, mais dont l'existence était cruciale puisqu'ils étaient une nécessaire conséquence de sa théorie mais non de celle de Jørgensen (Figure 4). Ce dernier reconnut alors immédiatement sa défaite.

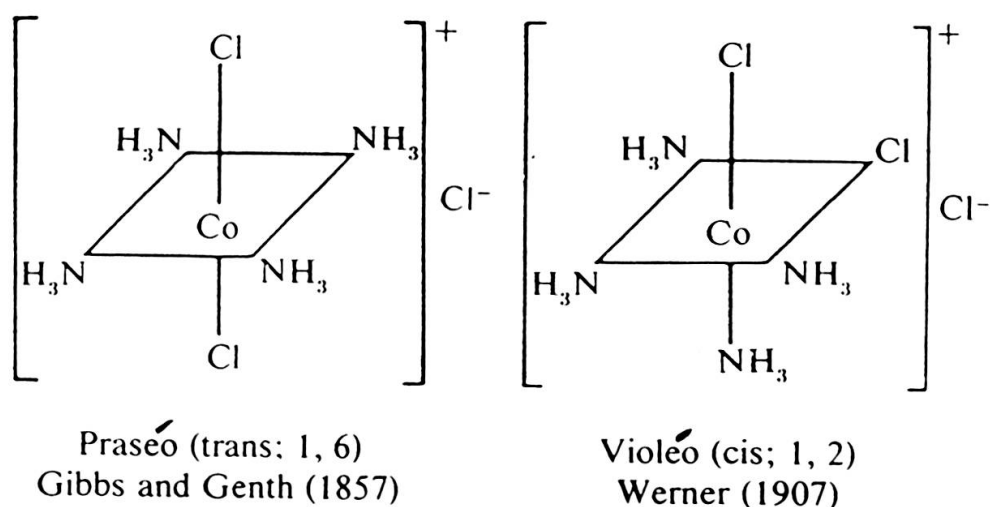


FIG. 4.

Isomères praséo et violéo des complexes dichloro-tétraammines du cobalt(III).

Même si la découverte des sels violéo, qui avaient été longtemps cherchés, convainquit Jørgensen que ses idées ne pouvaient pas être correctes, la réussite de Werner dans la synthèse de deux – et seulement deux – isomères pour des composés du type MA_4B_2 et MA_3B_3 n'était pas une preuve suffisante de la configuration octaédrique. Malgré cette preuve "négative", on pouvait toujours logiquement prétendre que le fait de ne pas pouvoir isoler un troisième isomère ne prouvait pas forcément qu'il n'existait pas. Une preuve plus "positive" était nécessaire.

Déjà en 1899 Werner se rendait compte que la séparation en isomères optiques de certains types de composés de coordination contenant des groupes chélatants ne pouvant occuper que des positions *cis* pourrait fournir cette preuve positive. Après de nombreux essais infructueux, il y réussit en 1911. Sa résolution de sels de *cis*-chloroammine-bis(éthylènediamine)cobalt(III) en deux énantiomères à l'aide du sulfonate de *d*- α -bromocamphre- π , qu'il réussit avec son étudiant américain Victor King (1886-1958), fut suffisante pour prouver de manière concluante la configuration octaédrique des complexes du cobalt (III) (Figure 5). Néanmoins, à cause de l'idée prévalente que

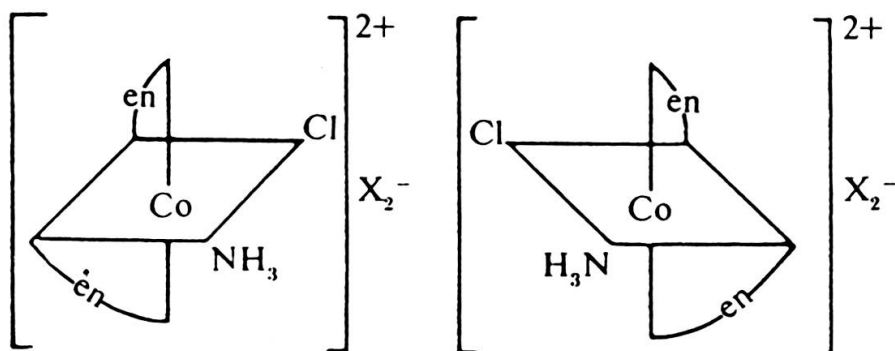
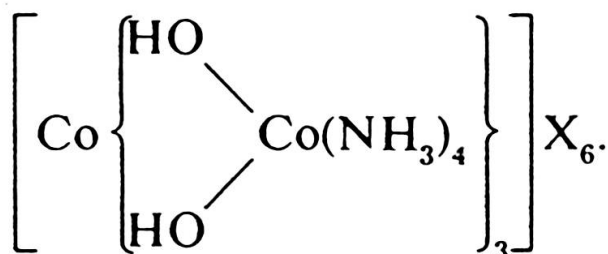


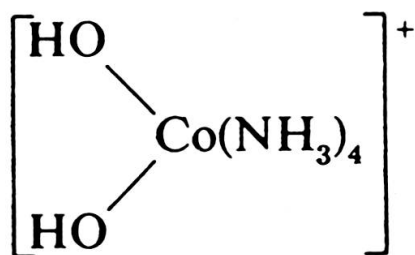
FIG. 5.

Isomères optiques des *cis*-[Coen₂ NH₂ Cl]X₂.

l'activité optique était pratiquement toujours associée aux atomes de carbone, un certain nombre de collègues de Werner continuaient à prétendre que l'activité optique de ces composés et de nombreux autres composés de coordination qu'il avait préparés plus tard était d'une manière ou d'une autre due aux chélates organiques présents, même si tous ces ligands symétriques étaient optiquement inactifs. Finalement, les dernières réticences furent abandonnées en 1914 quand Werner sépara les énantiomères de complexes de coordination ne contenant pas d'atomes de carbone, comme ceux des sels du tris[tétraammine- μ -dihydroxocobalt(III)]cobalt(III).



Ces sels sont des composés du type $M(\overline{AA})_3$, dans lesquels AA est le ligand inorganique bidenté suivant:



Au début de sa carrière Werner avait détruit le monopole qu'exerçait l'atome de carbone sur l'isométrie géométrique. Dans sa thèse de doctorat il avait expliqué que l'isométrie des oximes était due à la configuration tétraédrique de l'atome d'azote.

Maintenant, au sommet de sa carrière, il avait de la même manière contraint l'atome de carbone à abandonner son monopole sur l'isométrie optique. Il avait ainsi atteint l'un des buts majeurs de sa vie de savant, démontrer que la stéréochimie est un phénomène général qui n'est pas limité aux composés du carbone et qu'il n'existe pas de différence fondamentale entre les composés organiques et les substances inorganiques.

Pour terminer notons que la validité des idées de Werner sur la structure des complexes a été amplement confirmée par la diffraction des rayons X. Cependant, malgré l'avènement des techniques modernes, plus directes, ses déterminations classiques de la configuration par des méthodes indirectes simples constituent un monument de sa vision intuitive, de son habileté d'expérimentateur ainsi que de son inflexible ténacité.

Ce texte est une traduction d'un article paru dans le "Dictionary of Scientific Biography", Vol. XIV, 264-272 (1976), Charles Scribner's Sons, New York.

Traduction faite par Armand Buchs avec l'autorisation de l'auteur.

Une liste bibliographique des principales publications de Werner ainsi que des livres et publications traitant de sa vie et de divers aspects de son œuvre se trouve dans l'article original paru dans le "Dictionary of Scientific Biography" p. 272.