

ANGEWANDTE CHEMIE

91. Jahrgang 1979

Heft 9

Seite 685–764

August Kekulé – dem Baumeister der Chemie zum 150. Geburtstag^[**]

Von Klaus Hafner^[*]

Phantasie, Kühnheit und kritischem Verstand sind die bis heute fortwirkenden Impulse zu danken, die die Chemie durch *Kekulé's* theoretische Arbeiten empfangt. „Lernen wir träumen, meine Herren, dann finden wir vielleicht die Wahrheit, aber hüten wir uns, unsere Träume zu veröffentlichen, ehe sie durch den wachenden Verstand geprüft worden sind. . . . Lassen wir immer die Früchte hängen, bis sie reif sind. Unreifes Obst bringt selbst dem Züchter wenig Gewinn; es schädigt die Gesundheit derer, die es genießen; es gefährdet namentlich die Jugend, die Reif und Unreif noch nicht zu unterscheiden vermag.“ (*Kekulé* 1890)

„Eine Geschichte zu schreiben, ist immer eine bedenkliche Sache. Denn bei dem redlichsten Vorsatz kommt man in Gefahr, unredlich zu sein; ja, wer eine solche Darstellung unternimmt, erklärt im voraus, daß er manches in Licht, manches in Schatten setzen werde.“ (*J. W. von Goethe*)

Manche wissenschaftlichen Erkenntnisse früherer Jahrhunderte sind heute so sehr zur Selbstverständlichkeit geworden, daß die Leistung ihrer Entdecker – bei aller Würdigung – nicht selten unterschätzt wird. Das Geniale von gestern ist das Banale von heute. Beispiele dafür sind die Begründung der Organischen Strukturchemie und die Aufstellung der Benzolformel durch *August Kekulé*, wie *Justus Liebig* ein Sohn Darmstadts und obgleich diesem kongenial, doch bei weitem weniger populär. Die 150. Wiederkehr des Geburtstags *Kekulé's* gibt Gelegenheit, uns dessen Stellung in der Geschichte der Chemie und der Entwicklung der Chemischen Industrie sowie seine Bedeutung für den Chemieunterricht aus heutiger Sicht zu vergegenwärtigen und damit Rückschau zu halten auf eine große, weit in unser Jahrhundert hineinreichende, fast einmalige wissenschaftliche Tradition, die der jetzigen Generation kaum noch bekannt ist.

[*] Prof. Dr. K. Hafner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Nach einem Gedenkvortrag bei der GDCh-Festsitzung anlässlich der Chemiedozententagung in Darmstadt am 27. März 1979.

Als *Kekulé* vor 100 Jahren über die Isomerisierung von *n*-Propylbromid zu Isopropylbromid unter der Einwirkung von Aluminiumbromid berichtete^[1] und damit, ohne es zu ahnen, einen der ersten experimentellen Hinweise auf die Existenz von Carbeniumionen-Zwischenstufen erbrachte, hatte er – kaum fünfzigjährig – sein bedeutendes Lebenswerk bereits vollendet. Erst dem im gleichen Jahr geborenen *Hans Meerwein* (1879–1965) sollte es mehr als vier Jahrzehnte spä-



Abb. 1. Titelseite der Veröffentlichung von *Kekulé* et al. über Untersuchungen zur *n*-Propylbromid-Isomerisierung [1].

ter vorbehalten bleiben, die auch damals noch revolutionäre Vorstellung von Ionen-Reaktionen in die Organische Chemie einzuführen^[2].

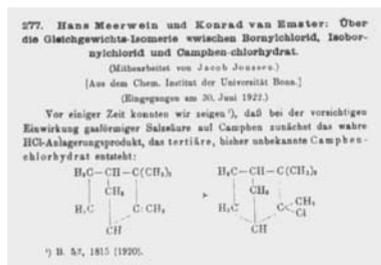


Abb. 2. Titelseite der ersten Publikation über Ionen-Reaktionen in der Organischen Chemie von Meerwein et al. [2].

August Kekulé's Leben fiel in ein Jahrhundert zwischen den welterschütternden Ereignissen der Hundert Tage Napoleons und des Ersten Weltkrieges. Es fiel in ein Zeitalter des naturwissenschaftlichen Aufbruchs, von der Widerlegung der Urzeugung und Entdeckung der Mikroorganismen bis hin zur Auffindung von Viren und Enzymen, von Faradays Grundgesetzen der Elektrolyse bis zur Entdeckung der Röntgenstrahlen und jener der Radioaktivität der Uranverbindungen. Es war auch ein Zeitalter der Technik, von der ersten Eisenbahn bis zur Konstruktion des Dieselmotors,

Lebenschronologie von August Kekulé

- 1829 geboren am 7. September in Darmstadt, Neckarstraße 19
- 1835 bis 1847 Besuch der Privatschule von Heinrich Schmitz und des Ludwig-Georgs-Gymnasiums in Darmstadt
- 1847 bis 1848 Architekturstudium an der Universität Gießen auf Empfehlung von Georg Möller
- 1848 bis 1849 Besuch der Höheren Gewerbeschule in Darmstadt
- 1849 bis 1851 Chemiestudium an der Universität Gießen
- 1851 bis 1852 Studienaufenthalt in Paris
- 1852 Promotion zum Dr. phil.
- 1852 bis 1853 Privatassistent bei A. v. Planta auf Schloß Reichenau bei Chur
- 1854 bis 1855 Privatassistent bei Professor J. Stenhouse am Bartholomäus Hospital in London
- 1855 bis 1858 Privatdozent an der Universität Heidelberg
- 1856 Habilitation für Chemie, Physik und Geognosie
- 1857 bis 1858 Publikation der grundlegenden Arbeiten zur Valenztheorie
- 1858 bis 1867 Professor der Chemie an der Staatsuniversität Gent (Belgien)
- 1859 Ausgabe der ersten Lieferung von Kekulé's Lehrbuch der Organischen Chemie
- 1860 Teilnahme am ersten internationalen Chemikerkongreß in Karlsruhe vom 3. bis 5. September 1860
- 1862 Heirat mit Stephanie Drory
- 1863 Geburt des Sohnes Stephan; Tod von Stephanie Kekulé, geb. Drory
- 1865 Aufstellung der Benzolformel
- 1867 Berufung an die Universität Bonn
- 1868 Verleihung des Dr. med. h. c. anlässlich des 50jährigen Jubiläums der Universität Bonn
- 1875 Ablehnung des Rufes an die Universität München als Nachfolger J. v. Liebig's
- 1876 Heirat mit Luise Högel
- 1877 bis 1878 Rektor der Universität Bonn
- 1878 Geburt des Sohnes Fritz
- 1878 sowie 1886 und 1891 Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft
- 1882 Geburt der Tochter Louise
- 1885 Geburt der Tochter Auguste
- Verleihung der Copley-Medaille
- 1889 Verleihung der Huyghens-Medaille
- 1890 Benzol-Fest der Deutschen Chemischen Gesellschaft im Rathaus von Berlin
- Verleihung des Kronenordens II. Klasse und Wahl zum Ritter des Maximilian-Ordens für Wissenschaft und Kunst in Bayern
- 1893 Ernennung zum Ritter des Ordens pour le mérite für Wissenschaften und Künste
- 1895 Aufnahme in den preußischen Adel (Kekulé von Stradonitz)
- 1896 gestorben am 13. Juli in Bonn

vom ersten elektromagnetischen Telegraphen bis zur drahtlosen Telegraphie.

Kekulé's Geburt – am 7. September 1829 – lag in der Zeit des eigentlichen Beginns der Organischen Chemie. Ein Jahr zuvor widerlegte Friedrich Wöhler (1800–1882) mit seiner Harnstoff-Synthese aus Ammoniumcyanat^[3] die Vorstellungen des Stahl'schen Vitalismus^[4]. Eine unerhört fruchtbare, stürmische Entwicklung der organischen Synthese wurde eingeleitet. Michael Faraday (1791–1867) gewann aus komprimiertem Leuchtgas den Bicarburetted Hydrogen^[5], den

XX. On new compounds of carbon and hydrogen, and on certain other products obtained during the decomposition of oil by heat. By M. FARADAY, F.R.S. Cor. Mem. Royal Academy of Sciences of Paris, &c.

Read June 16, 1825.

THE object of the paper which I have the honour of submitting at this time to the attention of the Royal Society, is to describe particularly two new compounds of carbon and hydrogen, and generally, other products obtained during the decomposition of oil by heat. My attention was first called to the substances formed in oil at moderate and at high temperature, in the year 1820; and since then I have endeavoured to lay hold of every opportunity for obtaining information on the subject. A particularly favourable one has been afforded me lately through the kindness of Mr. GORDON, who has furnished me with considerable quantities of a fluid obtained during the compression of oil gas, of which I had some years since possessed small portions, sufficient to excite great interest, but not to satisfy it.

It is now generally known, that in the operations of the Portable Gas Company, when the oil gas used is compressed in the vessels, a fluid is deposited, which may be drawn off and preserved in the liquid state. The pressure applied amounts to 30 atmospheres; and in the operation, the gas previously contained in a gasometer over water, first passes into a large strong receiver, and from it, by pipes, into the

Abb. 3. Faradays Publikation [5a] über die erstmalige Isolierung von Benzol aus Leuchtgas (1825).

„Zweifachkohlenwasserstoff“, der wenig später von Eilhard Mitscherlich (1794–1863) durch Erhitzen von Benzoesäure mit Ätzkalk^[6] erneut erhalten – seiner Genesis entsprechend – Benzol genannt wurde. 30 Jahre danach sollte dessen

Ueber das Benzol und die Säuren der Oel- und Talgarten, von E. Mitscherlich.

Von dem Verfasser gütigst mitgetheilt; mit Anmerkungen und einem Nachtrag von J. L.

Es konnte auffallend erscheinen, daß die Entdeckung des Cyan nicht schon lange Versuche veranlaßt hat, ein ähnliches Radikal bei vielen andern Verbindungen, welche Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, aufzusuchen. (1) Die unermüdete Sorgfalt, welche Dumas,

(1). Man muß diesem Satz auf folgende Weise verstehen. .. Die Entdeckung des Cyans hat schon längst Veranlassung zu Versuchen gegeben, um ähnliche Radikale bei vielen andern Verbindungen, welche Kohlenstoff, Stickstoff, Wasser

Abb. 4. Mitscherlich's Publikation [6] über die Gewinnung von Benzol aus Benzoesäure (1834).

Strukturaufklärung das Lebenswerk Kekulé's krönen und zugleich einen gewaltigen Aufschwung der chemischen Industrie initiieren. In Kekulé's ersten Lebensjahren entdeckte Friedlieb Ferdinand Runge (1795–1867) das Anilin und das Phenol im Steinkohlenteer^[7], Jöns Jacob Berzelius (1779–1848) schuf die Begriffe der Katalyse^[8] und der Isomerie^[9]. Justus Liebig's (1803–1873) und Wöhler's Untersuchungen der Benzoylverbindungen^[10] begründeten die Radikaltheorie der Kohlenstoffverbindungen, von Berzelius, dem Schöpfer der

damals allgemein anerkannten und für die Anorganische Chemie so fruchtbaren elektrochemisch-dualistischen Vorstellungen, als „Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie“^[11] begrüßt.



Abb. 5. Von links nach rechts: J. J. Berzelius, M. Faraday, E. Mitscherlich, F. Wöhler.

In dieser Zeit wuchs *Friedrich August Kekulé* als jüngstes Kind des Großherzoglichen Oberkriegsrats *Ludwig Karl Emil Kekulé* (1773–1847)^[12] in Darmstadt auf. Eine vielseitige Begabung und ein starkes Interesse an allen naturwissenschaftlichen Phänomenen verrieten indes noch keinesfalls eine besondere Neigung zur Chemie. Wie vor ihm *Georg Christian Lichtenberg* (1742–1799), *Johann Heinrich Merck* (1741–1791) und *Georg Büchner* (1813–1837) sowie nach ihm *Stefan George* (1868–1933) und *Friedrich Gundolf* (1880–1931) besuchte er das Großherzogliche Gymnasium^[13] seiner Heimatstadt, das er 1847 mit einem glanzvollen Abiturzeugnis^[14] verließ.

Eine leichte Auffassungsgabe verbunden mit einem ungewöhnlich guten Gedächtnis verbürgten den Erfolg ebenso wie eine schon in jugendlichem Alter stark ausgeprägte Vorstellungskraft, die sich später fast bis zum Visionären steigern sollte. „Seine Gedanken formten sich zu Bildern und zeitweilig konnte er seinen Gedanken gewissermaßen zuschauen.“^[15] Bemerkenswerte zeichnerische und mathematische Fähigkeiten sowie nicht zuletzt mehrere Entwürfe des Gymnasiasten für Häuser des alten Darmstadt prädestinierten ihn für ein Architekturstudium an der Landesuniversität in Gießen. Dort aber war es sein bereits auf der Höhe seines wissenschaftlichen Schaffens angelangter Landsmann *Liebig*, der ihn durch seine Vorlesung faszinierte und zum Übertritt zur Chemie verführte, in welcher er schon bald seine konstruktive Veranlagung in großartiger Weise entwickeln sollte. Die unter dem Einfluß des vorwiegend philologisch-humanistisch bestimmten deutschen Bildungsideals jener und auch späterer Zeiten stehende Familie *Kekulé*s vermochte diesen Studienwechsel kaum zu billigen. Vielmehr wurde ihm eine Bedenkzeit am Darmstädter Polytechnikum, der Keimzelle der Technischen Hochschule^[16], verordnet. Das Semester der Besinnung im Winter 1848/49 nutzte er – fernab von den politischen Unruhen der damaligen Zeit – im Laboratorium *Friedrich Moldenhauers* (1797–1866) mit analytischen Arbeiten. Allein zur Architektur kehrte *Kekulé* nicht zurück, sondern statt dessen nach Gießen in das Laboratorium *Liebigs*, wo er mit Begeisterung, Sorgfalt und Ausdauer, einer Ausschließlichkeit ohne Hast, die ihn lebenslang kennzeichnete, sein Studium betrieb. „Nicht die chemische Arbeit war es, die ihn in erster Linie anzog, sondern die Philosophie der Chemie“^[17]. Mit einer analytischen Studie über den Kleber und die Weizenkleie^[18] beteiligte er sich für kur-

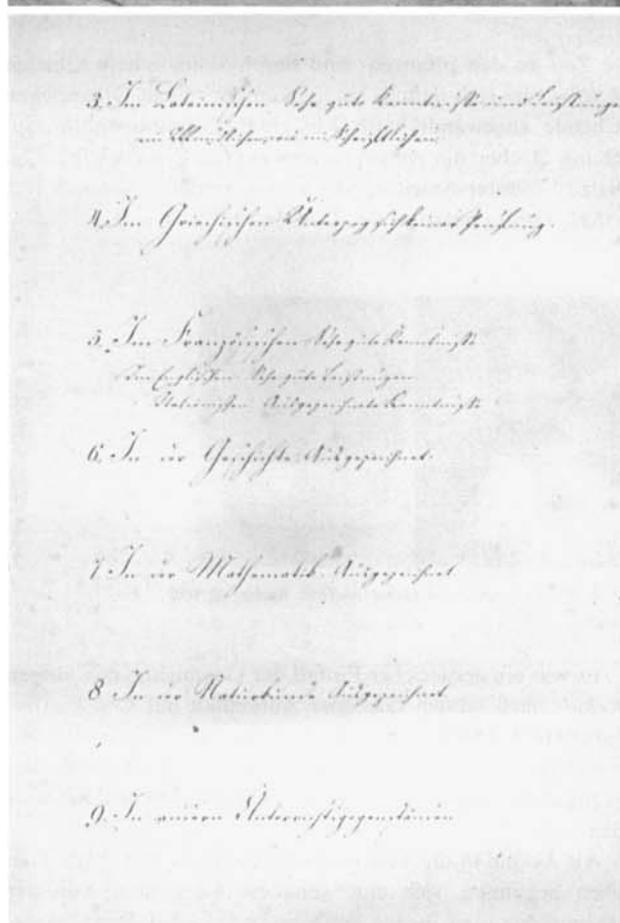
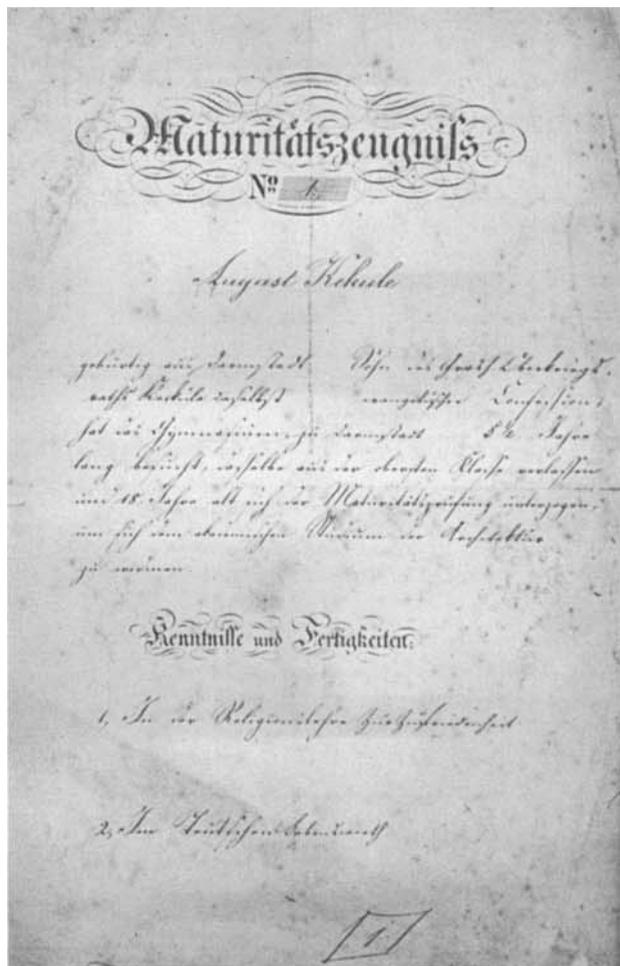


Abb. 6. Maturitäts-Zeugnis *Kekulé*s.



Abb. 7. Zeichnung des 13jährigen Kekulé.



Abb. 8. Zeichnung des 18jährigen Kekulé.

ze Zeit an den pflanzen- und tierphysiologischen Arbeiten *Liebig's*, der sich damals bereits von der reinen Organischen Chemie abgewandt hatte. Mit einer Experimentaluntersuchung „Ueber die Amyloxydschwefelsäure und einige ihrer Salze“^[19] unter Anleitung des Liebig-Schülers *Heinrich Will* (1812–1890) erwarb er den Doktorgrad^[20].



Abb. 9. Links: *Justus von Liebig* um 1850. Rechts: *H. Will*.

Es war ein geistreicher Einfall der Geschichte, den jungen *Kekulé* nach seinem Gießener Aufenthalt mit *Charles Gerhardt* (1816–1856) in Paris und *Alexander William Williamson* (1824–1904) in London zusammenzuführen. Beide Begegnungen sollten für sein geistiges Werk entscheidend werden.

Als *Kekulé* in die wissenschaftliche Arena trat, hatte man eben begonnen, sich eine genauere Vorstellung von der Atomverbindung in den einfachsten Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen zu machen. Die Natur der Kohlenwas-

serstoff-„Radikale“ war noch völlig im Dunkeln. Sie erschienen, wie *Jean Baptiste Dumas* (1800–1884) es ausdrückte, „als Planetensysteme, zusammengehalten durch eine der Gravitation ähnliche, aber nach viel komplizierteren Geset-

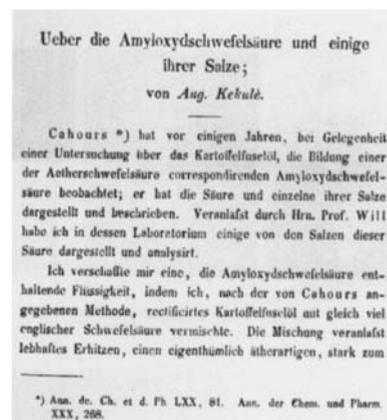


Abb. 10. Erste Publikation *Kekulé's* (Dissertation) [19].

zen wirkende Kraft“^[21]. Selbst Begriffe wie Atom, Molekül und Äquivalent wurden verschiedenartig verwendet. Man war sich weder über die Bedeutung und die Zahlengröße der Atomgewichte im klaren, noch wurden Molekulargewichte verwendet, obwohl *Amadeo Avogadro* (1776–1856) und *John Dalton* (1766–1844) dafür bereits zu Beginn des Jahrhunderts die Voraussetzungen geschaffen hatten. *Kekulé* schilderte die Situation später^[22]: „Damals hatte eine allgemeine Entmutigung gerade die am meisten tonangebenden Chemiker erfasst. Weil ganze Kategorien von Thatsachen weder untereinander noch mit den allgemein theoretischen Ansichten jener Zeit in Uebereinstimmung gebracht werden konnten, glaubte man alle Speculationen aus der Chemie verbannen und namentlich allen atomistischen Betrachtungen entsagen zu müssen.“

Einer sinnvollen Ordnung der in wenigen Jahrzehnten ins Unübersehbare vermehrten organischen Verbindungen war die dualistische Radikaltheorie nicht gewachsen. Der Vorstellung vom Aufbau chemischer Verbindungen aus einem elektropositiven und einem elektronegativen Partner stand im Bereich der Kohlenstoffverbindungen die Austauschbarkeit elektropositiver Elemente, z. B. Wasserstoff, gegen elektronegative, z. B. Chlor, ohne daß der chemische Charakter einer Verbindung dadurch wesentlich verändert wird, entgegen. *Dumas* und *Auguste Laurent* (1807–1853) versuchten, diese Befunde mit ihrer unitarischen, vom Zwang der „Dipolarität“ befreiten Substitutionstheorie zu erklären, die der präparativen Chemie zwar fruchtbare Impulse gab, nicht aber den Schlüssel zum Verständnis des Aufbaus der Kohlenstoffverbindungen. Dabei wurden die mit einer elektrischen Ladung behafteten „Radikale“ durch „Typen“ oder „Kerne“ ersetzt, an denen sowohl Substitutionen als auch Additionen möglich sind. Das Bedürfnis nach einem wenigstens formalen Verständnis der komplexen Erscheinungen veranlaßte *Gerhardt* zur Aufstellung seiner Typenlehre, einer umfassenden Klassifikation, die zum Zwischenglied zwischen Radikal- und Substitutionstheorie und der schon bald von *Kekulé* entwickelten Valenztheorie werden sollte. Mit der Herausstellung einfacher Stammkörper, der „Typen“ wie Wasser oder Ammoniak, bei denen der Wasserstoff durch Reste, z. B. der Kohlenstoffverbindungen, ersetzt wurde, war

für einfache Stoffe in formaler Hinsicht eine befriedigende Beziehung gefunden. Das Verständnis komplizierterer Substanzen erforderte jedoch die Annahme komplexer Gebilde, sogenannter gepaarter Typen, die unübersichtlich waren und nicht dem Verständnis der Reaktionsweise dienten. Die Fülle experimenteller Befunde erschwerte ihre Korrelation, eine ordnende Gesamtschau.



Abb. 11. Von links nach rechts: J. B. Dumas, A. Wurtz, C. Gerhardt.

In diese Zeit fiel *Kekulé's* Aufenthalt in Paris, der damaligen Hochburg der Chemie, seine Begegnung mit *Dumas* und *Adolphe Wurtz* (1817–1884), dem Entdecker der für die Fortentwicklung theoretischer Anschauungen so wichtigen Amine^[23]. Vor allem aber knüpfte er hier eine aus mannigfachen Diskussionen erwachsende Freundschaft mit dem geistvollen, scharfsinnigen Theoretiker *Gerhardt*. Die Kombination von dessen Ordnungsprinzipien mit den Ergebnissen chemischer Umsetzungen unter Berücksichtigung von *Avogadro's* Gesetz sowie den Begriffen Äquivalent, Atom- und Molekulargewicht ebnete *Kekulé* den Weg zur Strukturtheorie. Begabt mit einer lebhaften, nach Anschauung ringenden Phantasie, mit kritischem Verstand und einem außergewöhnlichen Gedächtnis war *Kekulé* geradezu geschaffen, das gesamte Tatsachenmaterial seiner Wissenschaft in sich aufzunehmen und unter neuen Gesichtspunkten zusammenzufassen. Ein anderthalbjähriger Aufenthalt als Privatassistent des *Liebig-Schülers Adolf von Planta* (1820–1895) auf Schloß Reichenau bei Chur bot genügend Muße, die Vielfalt der in Paris gewonnenen Eindrücke und Anregungen zu verarbeiten^[24].

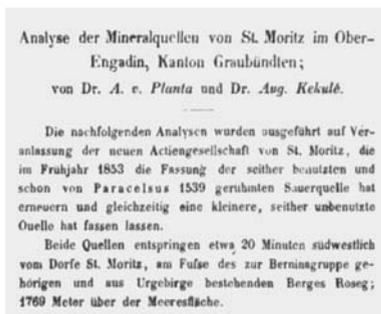


Abb. 12. Eine von *Kekulé's* Arbeiten in der Schweiz. [24].

Während eines anschließenden, für sein Lebenswerk gleichfalls einflußreichen Jahres bei *John Stenhouse* (1809–1880) in London lernte er *Williamson* kennen, der gerade mit seiner Ethersynthese^[25] eine weitere Bestätigung der Typentheorie erbrachte und diese durch stärkere Berücksichtigung der Atomgewichte modifizierte. Dort traf er auch *Edward Frankland* (1825–1899), den Entdecker der ersten metallor-



Abb. 13. Von links nach rechts: A. W. Williamson, E. Frankland, W. Odling.

ganischen Verbindungen^[26], welche auf die Bedeutung des Begriffs der Wertigkeit aufmerksam machten, sowie den gleichaltrigen und sehr begabten Theoretiker *William Odling* (1829–1921).

„Ursprünglich Schüler von *Liebig*“, sagte *Kekulé* später einmal nicht ohne Stolz, „war ich zum Schüler von *Dumas*, *Gerhardt* und *Williamson* geworden; ich gehörte keiner Schule mehr an“^[27]. In London gewann bei eigener experimenteller Arbeit „über eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren“^[28] und bei gemeinsamer gedanklicher Arbeit mit *Williamson* das Konzept der Valenztheorie Gestalt. Die Grundtypen Wasser und Ammoniak wurden durch den Schwefelwasserstoff^[29] und schließlich den Sumpfgastyp^[30] – das Methan – ergänzt.

II. "On a new Series of Sulphuretted Acids." By Dr. AUGUST KEKULÉ. Communicated by Dr. SHARPEY, Sec. R.S. Received April 5, 1854.

Adopting the idea that the series of organic compounds of which sulphuretted hydrogen is the type, corresponds in every respect with the series of which water is the type, I concluded that not only mercaptans and neutral sulphides which correspond to the alcohol and ethers, but also compounds corresponding to the acids, anhydrous acids and ethers of acids might be produced; I therefore endeavoured to obtain reactions which would enable me to replace oxygen in the compounds of the latter series by sulphur.

Such reactions are produced by the compounds of sulphur with phosphorus—the trisulphide (P₂S₃) and the penta-sulphide (P₂S₅)—which are easily obtained by fusing together amorphous phosphorus and sulphur in an atmosphere of carbonic acid: no explosion takes place, although the combination is attended with a very violent action.

Experiment has proved that these combinations of sulphur and phosphorus act on the members of the series of water in the same manner (although less violently) as the corresponding compounds of chlorine and phosphorus:—however, with this difference, that by using the chlorine compounds the product is resolved into two groups of atoms, while by using the sulphur compound there is obtained only one group; a peculiarity, which, according to the dibasic nature of sulphur, must have been expected. By acting on these compounds of sulphur and phosphorus with water one atom of sulphur-

Abb. 14. Publikation des 25jährigen *Kekulé* während seines Aufenthaltes in England [28].

Im Winter 1856 habilitierte sich *Kekulé* – 27 Jahre alt – bei *Robert Wilhelm Bunsen* (1811–1899) in Heidelberg. Eine enge, selbst gemietete Wohnung wurde zu seiner Arbeitsstät-



Abb. 15. Links: *August Kekulé* 1857. Rechts: *R. W. Bunsen*.

te, die Küche diente als Laboratorium für Experimente mit Knallquecksilber^[30] und Kakodylverbindungen^[31], die Reinigung des als Hörsaal benutzten Zimmers oblag dem jungen Privat-Dozenten. Rasch fand sich eine große Schar begeisterter Freunde und Schüler, unter ihnen *Emil Erlenmeyer*



Abb. 16. Kekulé's Untersuchungen an Quecksilber(II)-fulminat $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ [30].

(1825–1909), *Hans Landolt* (1831–1910) und *Lothar Meyer* (1830–1895) ebenso wie *Friedrich Conrad Beilstein* (1838–1906) und *Adolf Baeyer* (1835–1917), der später berichtete: „In theoretischer Beziehung ging mir in seinen Vorlesungen und im Verkehr mit ihm eine neue Welt auf. Die jüngeren Chemiker können sich aus der Literatur keine genügende Vorstellung von dem Einfluß machen, den der junge *Kekulé* auf seine Zeitgenossen ausgeübt hat. Sein Lehrbuch, in dem er häufig seinen eigenen Ansichten wieder untreu geworden, gibt davon nur unvollkommen Kunde. Ganz anders waren seine Vorlesungen. Hingerissen von dem logischen Zusammenhang der neuen Lehre, welche später Strukturchemie getauft worden ist, ließ er vor seinen begeisterten Zuhörern das Gebäude der theoretischen Chemie erstehen, in dem wir noch heute wohnen“^[32]



Abb. 17. Von links nach rechts: E. Erlenmeyer, H. Landolt, F. C. Beilstein, A. Baeyer.

Für *Kekulé* waren die Heidelberger Jahre eine Zeit wissenschaftlichen Reifens und vollendeter Selbständigkeit. Er entwickelte seine schöpferische Produktivität aus der Spannung von Intuition und kritischem Verstand. Mit der Entdeckung des Methantypus und zahlreicher sich von diesem ableitender „Radikale“ sowie der Weiterentwicklung der schon von *Williamson* aufgrund der Existenz zweibasiger Säuren ange deuteten „gemischten und verdoppelten Typen“ und schließlich der Erkenntnis von der Bedeutung der „Atomigkeit“, d. h. Wertigkeit der Elemente selbst, war der letzte Schritt – die Feststellung der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und dessen Fähigkeit, sich mit sich selbst zu verbinden – vollzogen. Nach Jahren des Zögerns, Abwägens und wiederholten Prüfens berichtete er schließlich 1857 und 1858 in zwei Pu-

blikationen^[33,34] über seine genialen und damals kühnen Ideen, die eine entscheidende Wende – vielleicht die folgenreichste in der Chemiegeschichte überhaupt – herbeiführen sollten. Der Bruch mit der alten klassifizierenden Betrachtung chemischer Verbindungen wurde vollzogen.

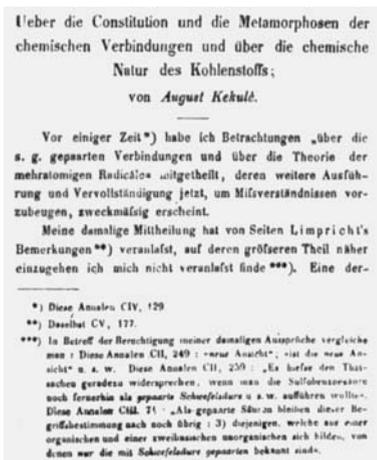


Abb. 18. Titelseite der berühmten Veröffentlichung *Kekulé*s zur Valenztheorie [34].

Kekulé schrieb^[34]: „Ich halte es für nöthig und, bei dem jetzigen Stand der chemischen Kenntnisse, für viele Fälle möglich, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindung zusammensetzen. Ich halte es nicht mehr für Hauptaufgabe der Zeit, Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radicale betrachtet werden können, und so die Verbindungen einigen Typen zuzuzählen, die dabei kaum eine andere Bedeutung als die einer Musterformel haben. Ich glaube vielmehr, daß man die Betrachtung auch auf die Constitution der Radicale selbst ausdehnen, die Beziehungen der Radicale unter einander ermitteln und aus der Natur der Elemente ebensowohl die Natur der Radicale wie die ihrer Verbindungen herleiten soll. Die früher von mir zusammengestellten Betrachtungen über die Natur der Elemente, über die Basicität der Atome, bilden dazu den Ausgangspunkt. Die einfachsten Combinationen der Elemente unter einander, so wie sie durch die ungleiche Basicität der Atome bedingt werden, sind die einfachsten Typen. Die Verbindungen können bestimmten Typen zugezählt werden, sobald bei der gerade in Betracht gezogenen Reaction die Verbindung von der Seite angegriffen wird, wo sie die für den Typus charakteristische Reaction zeigt. Radical nenne ich dabei den Rest, der bei der betreffenden Reaction gerade nicht angegriffen wird, um dessen Constitution man sich also für den Augenblick nicht weiter kümmert.“

Kaum hatte *Baeyer* – noch unter dem Einfluß *Bunsens* – in seiner ersten wissenschaftlichen Arbeit die Verschiedenheit von Methylchlorür und Chlormethan nachzuweisen versucht^[35], da postulierte *Kekulé* die Gleichwertigkeit der vier Wasserstoffatome des Methans. Er erkannte, daß die unendliche Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen auf die Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Bildung von Ein- und Mehrfachbindungen mit sich selbst und anderen Elementen zurückzuführen ist. Als erster konnte er für viele einfachere or-

ganische Stoffe „rationelle Formeln“ aufstellen. Die Valenzlehre wurde zum ersten ordnenden Prinzip von weitreichendem Ausdrucksvermögen für die gesamte Chemie. Für die Publikation der neuen Theorie war es höchste Zeit, die auslösenden Ideen lagen nach jahrelangen öffentlichen Diskussionen sozusagen in der Luft. Nur wenige Monate später erschien eine Abhandlung des in Paris bei *Wurtz* arbeitenden, allzufrüh durch Krankheit zur Untätigkeit verurteilten Schotten *Archibald Scott Couper* (1831–1892), in der dieser gleichfalls zur Erkenntnis der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und zur Annahme von Kohlenstoffketten kommt^[36]. Als erster symbolisierte er die Bindungen durch eine Art Striche, nämlich punktierte Linien. *Kekulé* hingegen verwendete zunächst noch „rationelle Formeln“, die – wie er sagte – nur „Umsetzungs- aber keine Constitutionsformeln“^[37] sein und bei denen die Elementsymbole lediglich die Größe der Wertigkeit ausdrücken sollten, von *Otto Nikolaus Witt* (1853–1915) scherzhaft als „Würste“^[38], von dem stets streitbaren *Hermann Kolbe* (1818–1884) als „Semmeln“^[39] bezeichnet. Im Gegensatz dazu hielt es *Alexander Michailowitsch Butlerow* (1826–1886) bereits damals durchaus für möglich, ein Molekül eindeutig in seiner Struktur zu beschreiben^[40].

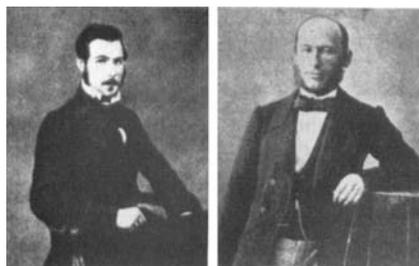


Abb. 19. Links: A. S. Couper. Rechts: A. M. Butlerow.

Kekulé blieb diese Vorstellung nicht fremd; er übernahm schließlich die einfachere Formelschreibweise *Alexander Crum Browns* (1838–1922)^[41], *Wurtz*^[42] und *Hofmanns*^[43]. Inzwischen als Professor für Chemie an die Universität Gent^[44] berufen, widmete er sich dem weiteren Ausbau der Strukturtheorie, die eine eindrucksvolle Dokumentation in seinem vierbändigen, unvollendet gebliebenen Lehrbuch^[45] fand, mit dem er einen bestimmenden Einfluß auf seine Zeitgenossen ausübte.

Manche Stellen in *Kekulé's* Publikationen, vor allem sein Vortrag auf der Innsbrucker Naturforschertagung 1869

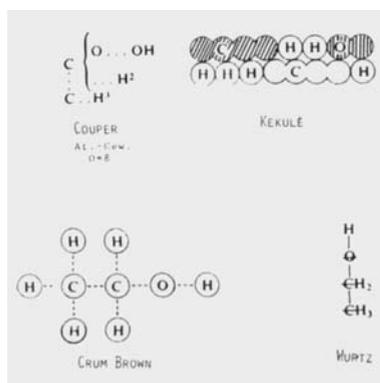


Abb. 20. Entwicklung der Schreibweise chemischer Formeln am Beispiel des Ethanols.

„Über die Constitution der Salze“^[46], zeugen von seinen frühen Vorstellungen über die räumliche Anordnung der Atome. 1867 formulierte er in der wichtigen Abhandlung „Über die Constitution des Mesitylens“^[47]: „Diese Unvollkommenheit“ – der älteren Modelle – „läßt sich vermeiden, wenn man die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs, statt sie in eine Ebene zu legen, in der Richtung hexaedrischer Axen so von der Atomkugel auslaufen lässt, dass sie in Tetraederebenen endigen.“ Damit verlegte er erstmals den Bereich der chemischen Bindung aus der Ebene in den Raum.

Das was sieben Jahre später sein Schüler *Jacobus Henricus van't Hoff* (1852–1911) diesem hinzufügte, war eigentlich in *Kekulé's* Modellen bereits enthalten. Der 22jährige *van't Hoff*^[48] und der 27jährige *Joseph Achille LeBel* (1847–1930)^[49] aber zogen die letzten Konsequenzen aus *Jean-Baptiste Biots* (1774–1862)^[50] und *Louis Pasteurs* (1822–1895)^[51] Entdeckungen und schufen damit das Fundament der Stereochemie, die bis heute nichts an Aktualität einbüßte^[52]. Eine konsequente Entwicklung vollzog sich von *Kekulé's* Strukturchemie und der *van't Hoff-LeBel-Hypothese* über die *Baeyersche Spannungstheorie*^[53] und die *Geometrische Isomerie* von *Johannes Wislicenus* (1835–1902)^[54] zu *Emil Fischers* (1852–1919) Studien zur relativen Konfiguration^[55] und von dort über die von *Arthur Hantzsch* (1857–1935) beobachteten Isomerien von Stickstoff-Verbindungen^[56] und *Alfred Werners* (1866–1919) Koordinationschemie^[57], die von *Victor Meyer* (1848–1897) entdeckte sterische Hinderung chemischer Reaktionen^[58] und die *Walden-Umkehr*^[59] [*Paul Walden* (1863–1957)] sowie die *Sachse-Mohr-Theorie*^[60] [*H. Sachse, Ernst Mohr* (1873–1926)] bis hin zu den von *Kenneth S. Pitzer* (geb. 1914)^[61], *Odd Hassel* (geb. 1897)^[62] und vor allem *Sir Derek H. R. Barton* (geb. 1918)^[63]



Abb. 21. Von links nach rechts: J. H. van't Hoff, J. A. LeBel, J. Wislicenus, E. Fischer.

eingeführten Konformationsbetrachtungen. Einen experimentellen Beweis für die Gültigkeit des Tetraedermodells lieferten *Sir William Henry Bragg* (1862–1942) und *Sir William Lawrence Bragg* (1890–1971)^[64] durch Röntgen-Strukturanalyse; die theoretischen Grundlagen erschlossen *Linus Pauling* (geb. 1901)^[65] und *Erich Hückel* (geb. 1896)^[66] mit der Quantenchemie.

Mit der Strukturchemie waren die Grundlagen geschaffen, Aufbau und Reaktionsweise der aliphatischen Verbindungen zu erklären, nicht zuletzt nachdem anlässlich des von *Kekulé* angeregten ersten internationalen Chemikerkongresses 1860^[67] in Karlsruhe endlich – und vor allem dank *Stanislaw Cannizzaros* (1826–1910) prägnanten Ausführungen über das Avogadro'sche Gesetz und die Bedeutung von Atomgewichten für die chemischen Formeln – klare Konventionen über die Begriffe Atom, Molekül, Äquivalent u. a. vereinbart wurden. Dem Verständnis verschlossen blieb jedoch noch die

große Klasse der aromatischen Verbindungen trotz *Peter Griess*' (1829–1888) Entdeckung der Diazoniumsalze^[68] und *Kolbes* Salicylsäuresynthese^[69] sowie der des ersten organischen Farbstoffs, des an die Farbe der Malvenblüte erinnernden Mauveins^[70], des 18jährigen *William Henry Perkins*' (1838–1907) im Jahre 1856.



Abb. 22. Links: S. Cannizzaro. Rechts: A. W. v. Hofmann.

Wiederum gelang *Kekulé* der große Wurf. Sein unwiderstehliches Bedürfnis nach Anschaulichkeit und seine ungewöhnliche Vorstellungskraft kamen ihm dabei erneut zu Hilfe. Die Aufstellung der Benzolformel ist im Grunde eine logische Folgerung aus der Strukturlehre, aus unserer heutigen Sicht eine selbstverständliche Erkenntnis, vor mehr als hundert Jahren jedoch ein außergewöhnlicher Gedankensprung, vielleicht dem geistigen Aufwand vergleichbar, der einst notwendig war, bis der Mensch die Schlittenkufen mit dem Rad vertauschen konnte. Die Vorstellung, eine Kohlenstoffverbindung könnte ringförmige Struktur besitzen, war dem Bewußtsein der Chemiker jener Epoche entzogen. Der Kreis war das Symbol für das Unteilbare, das Atom. *August Wilhelm v. Hofmann* (1818–1892) sagte später einmal dazu: „Alle meine Entdeckungen gäbe ich hin gegen den einen Gedanken *Kekulé*s“^[71].

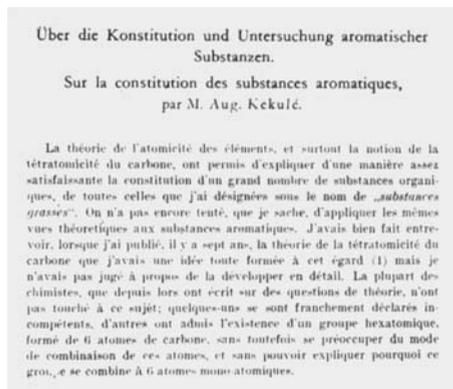


Abb. 23. Titelseite der ersten Veröffentlichung *Kekulé*s über die Benzolstruktur^[72].

Mit seiner wiederum erst nach einer mehrjährigen Phase des Abwägens und Prüfens 1865 der Pariser Akademie vorgelegten Mitteilung „Sur la constitution des substances aromatiques“^[72] und dem darauffolgenden Annalen-Beitrag „Untersuchungen über aromatische Verbindungen“^[73] präzierte er seine Theorie von der Struktur des Benzols u. a. mit dem lapidaren Satz: „Diese Thatsachen berechtigen offenbar zu dem Schluß, dass in allen aromatischen Substanzen eine und dieselbe Atomgruppe, oder, wenn man will, ein gemeinschaftlicher Kern enthalten ist, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht.“ Eine Erkenntnis, die sich schon vier Jahre

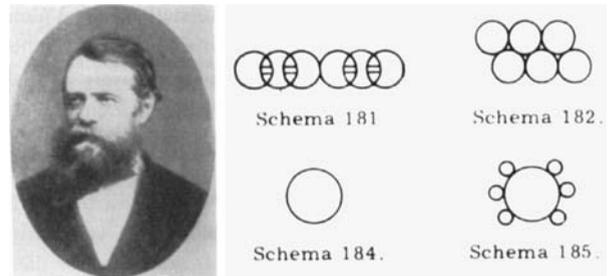


Abb. 24. Links: J. Loschmidt. Rechts: Loschmidtsche Benzolformeln.

vorher in Überlegungen *Joseph Loschmidts* (1821–1895) anbahnte^[74], ohne jedoch bei ihm zu klareren Vorstellungen über den Bau dieses Kerns zu führen.



Abb. 25. Links: W. Körner. Rechts: A. Ladenburg.

Bereits in *Kekulé*s ersten Benzol-Publikationen erscheinen die symmetrische Sechseckformel und der Hinweis auf die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome. Bald erbrachten er sowie seine Schüler *Wilhelm Körner* (1839–1925)^[75] und *Albert Ladenburg* (1842–1911)^[76] den experimentellen Beweis für diese Überlegungen. *Kekulé* selbst ergänzte sein statisches Bindungskonzept durch die Oszillationstheorie^[77]

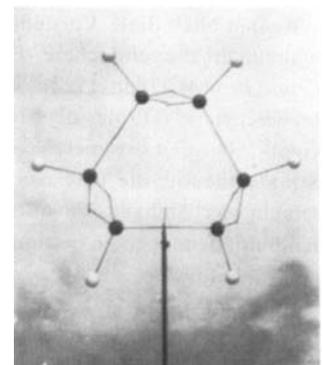


Abb. 26. *Kekulé*s Benzolmodell 1866 (Original).

Über die Entdeckungsgeschichte der Benzolformel wurde 100 Jahre danach – vor 14 Jahren – in allen Kulturstaaten umfassend berichtet, die Bedeutung einer Theorie, die über ein Jahrhundert volle Gültigkeit behielt, und deren Auswirkungen wurden von berufenen Kommentatoren gewürdigt^[15]. Auch mit seinem Strukturvorschlag für das Benzol leitete *Kekulé* eine bis in die Gegenwart reichende Entwicklung ein, die insbesondere durch die Quantenmechanik, die alle Voraussetzungen für eine Anwendung der bereits von *Kekulé* geforderten „mechanischen Betrachtungsweise“^[78] in der Chemie liefert, gefördert wurde. Mit *Erich Hückels* Theorie cyclischer π -Elektronensysteme^[79] erlangte sie eine neue Dimension.



Abb. 27. Links: E. Hückel. Rechts: August Kekulé 1867.

Nach 9jähriger rastloser Tätigkeit in Gent, die *Kekulé* zum Reformator der Organischen Chemie werden ließ, folgte er 1867 einem Ruf nach Bonn^[80], der letzten Station dieses im wahrsten Sinne des Wortes europäischen Forschers und Lehrers, dessen internationale Lehr- und Wanderjahre – heute mehr denn je – ein nachahmenswertes Vorbild für die junge Generation sein sollten!

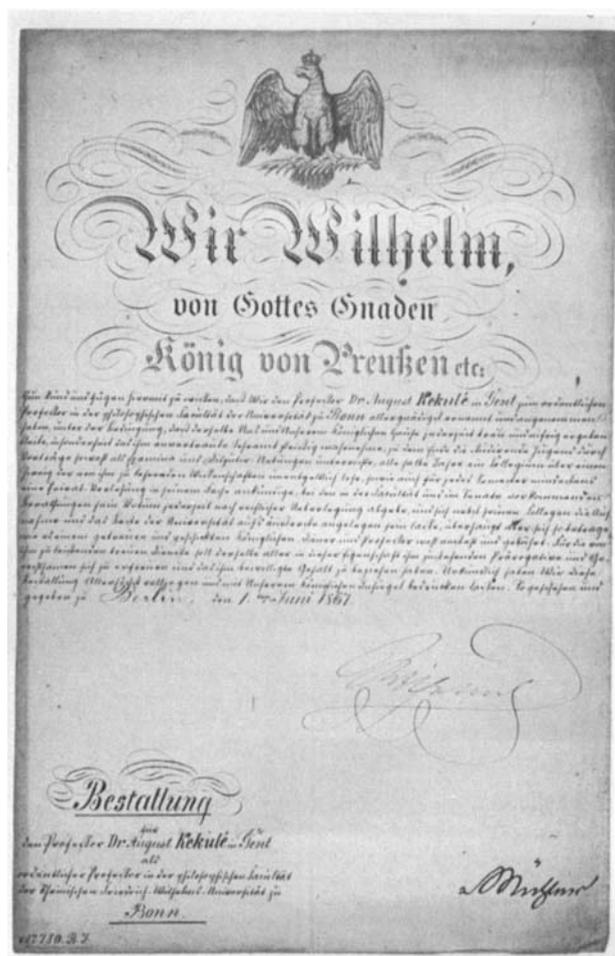


Abb. 28. Kekulé's Bestallungsurkunde in Bonn (von *Wilhelm I.* unterzeichnet) [80].

Die ihm verbleibenden drei Jahrzehnte waren der weiteren Prüfung und Bestätigung der Benzoltheorie gewidmet. Gemeinsam mit zahlreichen Schülern, unter ihnen *Theodor Zincke* (1843–1928), *Ludwig Claisen* (1851–1930) und *Julius Bredt* (1855–1937) sowie auch der Darmstädter *Richard Anschütz* (1852–1937) und *Otto Wallach* (1847–1931) – viele von ihnen Wegbereiter der Chemie des ausklingenden 19. und anbrechenden 20. Jahrhunderts –, widerlegte er andere

Betrachtungsweisen und Strukturvorschläge seiner Fachkollegen durch den Nachweis von Fehlern und Trugschlüssen^[81]. Was *Kekulé* dazu antrieb, war allein der Erkenntnisdrang des echten Naturforschers, fernab von allem Streben nach technischer Vervollkommnung und unmittelbarer Nützlichkeit. Anschauungen, wie die seines Widersachers *Kolbe*, „Es komme nicht darauf an, daß man alles erkläre, sondern wie man interpretiere“^[82], widersprachen dem kritischen Verstand des die Wahrheit Suchenden^[83].



Abb. 29. Oben von links: H. Kolbe; Th. Zincke, L. Claisen. Darunter: J. Bredt, R. Anschütz, O. Wallach.

Während seiner Bonner Jahre erlebte *Kekulé* den gewaltigen Einfluß seiner Ideen auf die wachsende chemische Industrie. Zahlreiche und höchste Ehrungen^[84] wurden ihm zuteil. Seine Benzoltheorie hatte die gezielte Farbstoffsynthese ermöglicht, den Aufschwung der gesamten organisch-chemischen Industrie – insbesondere die des Steinkohlenteers – eingeleitet und die Phantasie der Chemiker nachhaltig ange-regt. Industrie und chemische Wissenschaft rückten einander näher und lebten fortan in einer „Symbiose“^[85]. Eine eindringliche Bestätigung der bekannten Tatsache, daß die Grundlagenforschung, mag ihr Anliegen auch noch so abstrakt, noch so „unpraktisch“ erscheinen, als befruchtendes Element unentbehrlich ist und die Entwicklung der Technik früher oder später entscheidend beeinflussen kann. „Am tiefsten schürft nie, wer Gewinn sucht, sondern wer aus lebendigem Forschungsdrang seine ganze Persönlichkeit einsetzt“. Naturforschung ist Beamtenarbeit nicht, noch gedeiht sie unter dem Diktat von Bürokratie und Ideologien oder unter der Forderung nach „Relevanz“ der Wissenschaft. *Kekulé's* folgenreiches Werk lehrt exemplarisch, daß hochqualifizierte Grundlagenforschung weder plan- noch machbar ist und nur selten an ihrem unmittelbaren Nutzen gemessen werden kann. In unserer Zeit für Staat und Hochschulorgane eine Mahnung, der Forschung wieder zum zentralen Lebens-element der Universitäten zu verhelfen und den Voraussetzungen für die Entfaltung der dafür erforderlichen Persönlichkeiten den Vorrang vor formalen und hochschulpolitischen Gesichtspunkten zu geben.

Kekulé hat 1890 in seiner berühmten, psychologisch interessanten Rede beim „Benzolfest“ der Deutschen Chemi-

- [1] *A. Kekulé, H. Schrötter*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12, 2279 (1879).
- [2] *H. Meerwein, K. van Emster*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55, 2500 (1922).
- [3] *F. Wöhler*, Poggendorffs Ann. Phys. Chem. 12, 253 (1828).
- [4] *Georg Ernst Stahl* (1660–1734), Begründer der Phlogistontheorie.
- [5] a) *M. Faraday*, Philos. Trans. R. Soc. London 1825, 440; b) Ann. Chim. Phys. [2] 30, 269 (1825).
- [6] *E. Mitscherlich*, Ann. Pharm. (Lemgo, Ger.) IX, 39 (1834).
- [7] *F. F. Runge*, Poggendorffs Ann. Phys. Chem. 32, 308 (1834).
- [8] *J. J. Berzelius*, Berz. Jahresber. 15, 237 (1834/36).
- [9] *J. J. Berzelius*, Poggendorffs Ann. Phys. Chem. 19, 305 (1832).
- [10] *F. Wöhler, J. Liebig*, Ann. Pharm. (Lemgo, Ger.) III, 249 (1832).
- [11] *J. J. Berzelius*, Ann. Pharm. (Lemgo, Ger.) III, 282 (1832), und zwar S. 285.
- [12] *R. Schäfer* in: Ahnentafel berühmter Deutscher, hrsg. von der Zentralstelle für Personen- und Familiengeschichte, Bd. 5, Lieferung 7, S. 137, Leipzig 1939.
- [13] Festschrift „325 Jahre Ludwig-Georgs-Gymnasium Darmstadt“ (1629–1954), Darmstadt 1954.
- [14] Das Original-Dokument befindet sich im Kekulé-Teilnachlaß des Instituts für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.
- [15] *R. Wizinger-Aust* „August Kekulé, Leben und Werk“ in: Kekulé und seine Benzolformel. Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 8.
- [16] *W. Schlink*: Die Technische Hochschule Darmstadt 1836–1936. Verlag E. Roether, Darmstadt 1936.
- [17] *R. Anschütz*: August Kekulé, Bd. I (Leben und Wirken). Verlag Chemie, Berlin 1929, S. 11.
- [18] *J. v. Liebig*: Chemische Briefe, 3. Aufl. Heidelberg 1851, S. VIII und 27. Brief S. 592, 595.
- [19] *A. Kekulé*, Ann. Chem. Pharm. LXXV, 275 (1850).
- [20] Promotionsurkunde der Universität Gießen vom 25. Juni 1852.
- [21] *J. B. Dumas*, Ann. Chim. Phys. [2] 73, 205 (1840); vgl. auch *C. Graebe*: Geschichte der Organischen Chemie. J. Springer, Berlin 1920, S. 92.
- [22] *A. Kekulé*, Rektoratsrede am 18. 10. 1877, Universität Bonn. M. Cohen & Sohn, Bonn 1878, S. 7.
- [23] *A. Wurtz*, C. R. Acad. Sci. 28, 233 (1849); 29, 169 (1849).
- [24] Mit *A. v. Planta* führte *A. Kekulé* Untersuchungen über das Nicotin [Ann. Chem. Pharm. LXXXVII, 1 (1853)], Coniin [ibid. LXXXIX, 129 (1854)] sowie Analysen von Kalksteinen, Gallensteinen und Mineralquellen [ibid. LXXXVII, 364 (1853); XC, 316 (1854)] durch.
- [25] *A. W. Williamson*, Philos. Mag. 37, 350 (1850); Ann. Chem. Pharm. LXXXVII, 37 (1851); J. Chem. Soc. 4, 229 (1851).
- [26] *E. Frankland*, Ann. Chem. Pharm. LXXI, 171, 213 (1849).
- [27] *A. Kekulé*, Rede beim Benzolfest der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin am 11. März 1890; vgl. [86], S. 1308.
- [28] *A. Kekulé*, Proc. R. Soc. London VII, 37 (1854).
- [29] *A. Kekulé*, Ann. Chem. Pharm. XC, 309 (1854).
- [30] *A. Kekulé*, Ann. Chem. Pharm. CI, 200 (1857); CV, 279 (1858).
- [31] *A. Baeyer*, Ann. Chem. Pharm. CVII, 257 (1858).
- [32] *A. v. Baeyer*: Gesammelte Werke, Bd. I, S. XV. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1905.
- [33] *A. Kekulé*, Ann. Chem. Pharm. CIV, 129 (1857).
- [34] *A. Kekulé*, Ann. Chem. Pharm. CVI, 129 (1858).
- [35] *A. Baeyer*, Ann. Chem. Pharm. CIII, 181 (1857).
- [36] *A. S. Couper*, C. R. Acad. Sci. 46, 1157 (1858); vgl. auch Bemerkung von *A. Kekulé* dazu: ibid. 47, 378 (1858).
- [37] *A. Kekulé*: Lehrbuch der Organischen Chemie, Bd. I. F. Enke, Erlangen 1861, S. 157.
- [38] *O. N. Witt* in der Festgabe der Deutschen Chemischen Gesellschaft zur Naturforscherversammlung in Berlin am 20. September 1886 („Berichte der Durstigen Chemischen Gesellschaft – Unerhörter Jahrgang No. 20“, Disputation, R. Friedländer und Sohn, Berlin 1886); vgl. auch *W. Ruske*: 100 Jahre Deutsche Chemische Gesellschaft. Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 82.
- [39] *H. Kolbe*, J. Prakt. Chem. [2] 23, 305, 353, 489 (1881).
- [40] *A. M. Butlerow*, Z. Chem. 4, 549 (1861); 5, 297 (1862).
- [41] *A. Crum Brown*, Proc. R. Soc. Edinburgh 23, 428 (1865).
- [42] *A. Wurtz*: Lecons de philosophie chimique. Librairie de L. Hachette et Cie., Paris 1864, S. 133 ff.
- [43] *A. W. Hofmann*, Chem. News 12, 166, 175, 187 (1865).
- [44] 1858 wird *A. Kekulé* auf Vorschlag von *Jean Servais Stas* (Brüssel) an die Reichsuniversität Gent, Belgien, als Nachfolger von *Joseph Mareska* berufen (vgl. *J. B. Gillis* „Leben und Wirken von Kekulé in Gent“ in [15]; auch [17]).
- [45] *A. Kekulé*: Lehrbuch der Organischen Chemie, Bd. I (1861), II (1866), III (1882), IV (Erste Lieferung) (1887). F. Enke, Erlangen.
- [46] *A. Kekulé*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2, 650 (1869).
- [47] *A. Kekulé*, Z. Chem. [2] N. F. 3, 214 (1867).
- [48] *J. H. van't Hoff*: Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuur-formules in de ruimte. Greven, Utrecht 1874; Bull. Soc. Chim. Fr. [2] 23, 295 (1875).
- [49] *J. A. LeBel*, Bull. Soc. Chim. Fr. [2] 22, 337 (1874).
- [50] *J. B. Biot*, Mem. Acad. Sci. Inst. Fr. 2, 41 (1817); 13, 39 (1835).
- [51] *L. Pasteur*, Ann. Chim. Phys. [3] 24, 442 (1848).
- [52] *J. Weyer*, Angew. Chem. 86, 604 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 591 (1974).
- [53] *A. Baeyer*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18, 2269 (1885).
- [54] *J. Wislicenus*, Abh. Math.-Phys. Kl. Kgl. Saechs. Ges. Wiss. 14, 1 (1887).
- [55] *E. Fischer*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 2683 (1891); 29, 1377 (1896).
- [56] *A. Hantzsch, A. Werner*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23, 11 (1890).
- [57] *A. Werner*, Z. Anorg. Chem. 3, 267 (1893).
- [58] *J. van Loon, V. Meyer*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29, 839 (1896).
- [59] *P. Walden*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29, 133 (1896).
- [60] *H. Sachse*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23, 1363 (1890); Z. Phys. Chem. Stöchiom. Verwandtschaftsl. 10, 203 (1892); *E. Mohr*, J. Prakt. Chem. [2] 98, 315 (1918).
- [61] *J. D. Kemp, K. S. Pitzer*, J. Chem. Phys. 4, 749 (1936); *Ch. W. Beckett, K. S. Pitzer*, R. Spitzer, J. Am. Chem. Soc. 69, 2488 (1947).
- [62] *O. Hassel*, Quart. Rev. Chem. Soc. 7, 221 (1953).
- [63] *D. H. R. Barton*, Experientia 6, 316 (1950).
- [64] *W. H. Bragg, W. L. Bragg*, Proc. R. Soc. London A 89, 277 (1913).
- [65] *L. Pauling*, J. Am. Chem. Soc. 53, 1367 (1931).
- [66] *E. Hückel*, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 36, 641 (1930); Z. Phys. 60, 423 (1930).
- [67] Die Vorgeschichte und den Verlauf dieses Kongresses schildert *Carl Engler* in seiner Schrift „Vier Jahrzehnte chemischer Forschung unter besonderer Rücksicht auf Baden als Heimstätte der Chemie“, Karlsruhe 1892; vgl. auch [17].
- [68] *P. Griess*, Ann. Chem. Pharm. CVI, 123 (1858); CXIII, 201 (1860); CXVII, 1 (1861); CXXI, 257 (1862); CXXXVII, 39 (1866).
- [69] *H. Kolbe*, Ann. Chem. Pharm. CXIII, 125 (1860).
- [70] Vgl. *R. Meldola*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 911 (1911). Für den Farbstoff Mauvein wurde am 26. August 1856 das Britische Patent Nr. 1984 erteilt.
- [71] *J. Volhard*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, III. Sonderheft, S. 165 (1902).
- [72] *A. Kekulé*, Bull. Soc. Chim. Fr. [2] 3, 98 (1865).
- [73] *A. Kekulé*, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 129 (1866).
- [74] *J. Loschmidt*: Chemische Studien. Wien 1861; vgl. auch *R. Anschütz*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 539 (1912). Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften Nr. 190. Leipzig 1913.
- [75] *W. Körner*, Bull. Acad. R. Belg. [2] 24, 166 (1867); Gazz. Chim. Ital. 4, 305 (1874); vgl. auch Jahresber. Chem. 28, 299 (1875).
- [76] *A. Ladenburg*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2, 140, 272 (1869); 7, 1133 (1874).
- [77] *A. Kekulé*, Ann. Chem. Pharm. CLXII, 77 (1872).
- [78] Siehe [77]; vgl. auch *H. Hartmann*, Angew. Chem. 77, 750 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 729 (1965).
- [79] *E. Hückel*, Z. Phys. 70, 204 (1931).
- [80] Die von *Wilhelm I.* von Preußen unterzeichnete „Bestallungsurkunde“ wurde am 1. Juni 1862 ausgestellt [14]. 1875 lehnte *Kekulé* einen Ruf an die Universität München als Nachfolger *Liebigs* ab.
- [81] Vgl. [17], S. 496 ff.
- [82] *H. Kolbe* in: Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1872, S. 163.
- [83] Siehe „Cassirer Kapitel aus der Abhandlung: Ueber die Carboxytronsäure und die Constitution des Benzols“. *Kekulé* verzichtete auf Anraten *Volhards* auf deren Publikation. Ein Faksimile-Druck des unveröffentlichten Manuskripts [14] vom 12. August 1883 erschien im Verlag Chemie, Weinheim 1965.
- [84] *A. Kekulé* war Mitglied der meisten europäischen Akademien. Neben anderen Auszeichnungen wurden ihm 1885 die Copley-Medaille, 1889 die Huyghens-Medaille und 1890 der Kronenorden II. Klasse sowie der bayerische Maximilian-Orden für Kunst und Wissenschaft verliehen. 1893 wurde er von *Wilhelm II.* von Preußen zum stimmungsfähigen Ritter des Ordens pour le mérite für Wissenschaften und Künste ernannt.
- [85] *A. von Weinberg*, Z. Angew. Chem. 43, 167 (1930); *C. Wurster* „Die heutige Bedeutung der Benzolchemie“ in [15].
- [86] Bericht von *G. Schultz*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23, 1265 (1890).
- [87] *A. Kekulé* berichtete in seiner Ansprache beim „Benzolfest“ über die Entdeckung der Valenztheorie: „Während meines Aufenthaltes in London wohnte ich längere Zeit in Clapham road in der Nähe des Common. Die Abende aber verbrachte ich vielfach bei meinem Freund *Hugo Müller* in Islington, dem entgegengesetzten Ende der Riesenstadt. Wir sprachen da von mancherlei, am meisten aber von unserer lieben Chemie. An einem schönen Sommertage fuhr ich wieder einmal mit dem letzten Omnibus durch die zu dieser Zeit öden Strassen der sonst so belebten Weltstadt; ‚outside‘, auf dem Dach des Omnibus, wie immer. Ich versank in Träumereien. Da gaulkten vor meinen Augen die Atome. Ich hatte sie immer in Bewegung gesehen, jene kleine Wesen, aber es war mir nie gelungen, die Art ihrer Bewegung zu erlauschen. Heute sah ich, wie vielfach zwei kleinere sich zu Pärchen zusammenfügten; wie grössere zwei kleinere umfassten, noch grössere drei und selbst vier der kleinen festhielten, und wie sich Alles in wirbelndem Reigen drehte. Ich sah, wie grössere eine Reihe bildeten und nur an den Enden der Kette noch kleinere mitschleppten. Ich sah, was Altmeister *Kopp*, mein hochverehrter Lehrer und Freund, in seiner ‚Molecularwelt‘ uns in so reizender Weise schildert; aber ich sah es lange vor ihm. Der Ruf des Conducteurs: ‚Clapham road‘ erweckte mich aus meinen Träumereien, aber ich verbrachte einen Theil der Nacht, um wenigstens Skizzen jener Traumgebilde zu Papier zu bringen. So entstand die Structurtheorie.“ (vgl. [86], S. 1306).
- [88] Zur Aufstellung der Benzolformel sagte *Kekulé* in der gleichen Rede (vgl. [86], S. 1306): „Aehnlich ging es mit der Benzoltheorie. Während meines

Aufenthaltes in Gent in Belgien bewohnte ich elegante Jungesellenzimmer in der Hauptstrasse. Mein Arbeitszimmer aber lag nach einer engen Seitengasse und hatte während des Tages kein Licht. Für den Chemiker, der die Tagesstunden im Laboratorium verbringt, war dies kein Nachteil. Da sass ich und schrieb an meinem Lehrbuch; aber es ging nicht recht; mein Geist war bei anderen Dingen. Ich drehte den Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleinere Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichte ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt grössere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt; alles in Bewegung, schlangenartig sich win-

dend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfasste den eigenen Schwanz und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich; auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten."

[89] Vgl. [86], S. 1308.

[90] *K. Kibkalt*: Max von Pettenkofer, Gedächtnisrede zur Feier seines 125. Geburtstages gehalten in der öffentlichen Sitzung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften am 19. Januar 1944. Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München 1944.

[91] Vgl. [86], S. 1304.

[92] Vgl. [22], S. 28.

Kriterien für Wirkungsgrad, Stabilität und Kapazität abiotischer photochemischer Solarenergiespeicher^[**]

Von Hans-Dieter Scharf, Jörg Fleischhauer, Hans Leismann, Ingrid Ressler, Wolfgang Schleker und Robert Weitz^[*]

Die Anwendung einfacher photochemischer Reaktionen zur Speicherung von Solarenergie in Form chemischer Energie metastabiler Produkte ist vielfach in Erwägung gezogen worden, um beispielsweise „einfache Thermosolartechniken“ zu ergänzen und weiterzuentwickeln. Die bisher vorgeschlagenen Kriterien für die Eignungsprüfung eines abiotischen photochemischen Systems sind jedoch im wesentlichen qualitativer Art, so daß ein Vergleich der Systeme untereinander nicht hinreichend genau möglich ist. In diesem Beitrag wird gezeigt, wie eine zweckdienliche Relativierung auf der Basis von zeitunabhängigen Meßgrößen gelingt und aus der Sicht der Photochemie eine vergleichende Beurteilung bekannter Reaktionen möglich wird. Hier werden beispielhaft folgende typische Reaktionen verglichen: die [2 + 2]-Photocycloadditionen von Norbornadien, 2,3-Norbornadiendicarbonsäure-dimethylester und Dicyclopentadienon, die Photoisomerisierung von *trans*- zu *cis*-Diacetylundigo, die Photodissoziation von Nitrosylchlorid sowie photokatalytische Redoxreaktionen. Mengenbedarf und Speicherleistung sind bei *trans*-Diacetylundigo bei weitem am günstigsten. Nachteilig ist bei letzterem jedoch vor allem, daß die energiereiche *cis*-Form nach kurzer Zeit bei höherer Temperatur rückisomerisiert.

1. Einleitung

Die Nutzung der Sonnenenergie für wirtschaftliche Zwecke entwickelt sich zu einem der vorrangigen Ziele der Forschung aller Industrienationen. Untersucht wird vor allem die Umwandlung der Strahlungsenergie der Sonne in

1. Niedertemperatur-Brauchwärme (Thermosolartechnik),
2. mechanische Energie (thermomechanische Sonnenkraftwerke),
3. elektrische Energie (Solarzellentechnik, photovoltaische Prozesse etc.),
4. chemische Energie (Produktion von „Brennstoff“).

Die Methoden zu den Punkten 1 und 2 sowie die Solarzellentechnik sind bereits zur Technologiereife entwickelt, doch wird ihre Anwendung aus den folgenden Gründen erschwert: a) Die Sonneneinstrahlung hat nur eine geringe Energiedichte^[1], d. h. Kollektorsysteme erfordern viel Platz

und sind teuer, b) das Energieangebot ist zeitlich unregelmäßig, c) Standorte mit hoher Sonneneinstrahlung liegen oft geographisch ungünstig.

Um die Sonnenenergie unabhängig von Zeit und Ort nutzen zu können, ist es notwendig, mit dem Sonnenlicht „Brennstoff“ (freie chemische Energie) zu erzeugen. Weltweit werden zur Zeit die Grundlagen der folgenden Teilgebiete erforscht:

- 4.1. Thermochemische Spaltung von H_2O ^[2], NH_3 ^[3], SO_3 ^[4] bei hohen Temperaturen ($> 500^\circ\text{C}$)
- 4.2. Modellsysteme zur Photosynthese^[5-7] (künstliche Membranen^[8], Micellen^[9], organisierte Systeme aus monomolekularen Schichten^[10])
- 4.3. Photoelektrochemie an Halbleiterelektroden^[11] (Erzeugung von elektrischer und/oder chemischer Energie)
- 4.4. Photogalvanische Zellen^[12]
- 4.5. Photochemische Redoxsysteme (z. B. Wasserphotolyse^[13])
- 4.6. Photochemische unimolekulare Solarenergiespeicherung in energiereichen anorganischen oder organischen Molekülen.

Einen Überblick zu den Punkten 4 vermitteln drei neuere Studien^[14-16].

[*] Prof. Dr. H.-D. Scharf, Prof. Dr. J. Fleischhauer, Dr. H. Leismann, Dipl.-Chem. I. Ressler, Dipl.-Chem. W. Schleker, Dipl.-Chem. R. Weitz. Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[**] Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Photochemie“ in Mülheim/Ruhr am 23. November 1978 unter dem Titel „Solarenergienutzung – eine Herausforderung an die Photochemie?“