

Hans-Dieter Barke

20. KEKULÉ und VAN'T HOFF – Struktur der Moleküle

Auf der Suche danach, "was die Welt im Innersten zusammenhält", sind die Physiker lange noch nicht am Ende: Mit immer größeren Teilchenbeschleunigern weisen sie Quarks und Leptonen, Positronen und Neutrinos, Myonen und Antimyonen nach, suchen nach Gravitonen und definieren "Standardmodelle der Teilchenphysik". Je stärker die Physiker die Teilchen beschleunigen und je energiereicher sie sie zusammenprallen lassen, desto größer wird ihre Zahl: im "Teilchenzoo gibt es ständig Nachwuchs" !

Die Menschen haben schon vor 2000 Jahren Fragen zum Aufbau der Stoffe gestellt und nach Grundbausteinen – nach Elementen! – gesucht, mit denen sie "ihre Welt" aufbauen konnten. Zunächst waren es griechische Philosophen, die völlig spekulativ über ein Kombinationssystem von Elementen nachdachten. EMPEDOKLES (495-435 v.Ch.) "nimmt als Prinzip die vier Elemente an, indem er zu den genannten Wasser, Luft und Feuer die Erde als viertes hinzufügt. Diese nämlich – so meint er – dauerten ewig und hätten keine Entstehung, sondern vereinten sich nur in größerer oder geringerer Menge zur Einheit und trennten sich wieder aus der Einheit. Die Mischung der Elemente muß eine Vereinigung sein wie eine Mauer, die aus Ziegelsteinen zusammengefügt ist. Und diese Mischung wird aus Elementen bestehen, die als solche unverändert bleiben, aber in kleinen Teilchen nebeneinandergefügt sind. Und ebenso ist es mit der Substanz des Fleisches und jedem andern Stoff" [1].

vier Elementen.	drey Anfänge.	zwen Saamen.	eine Frucht.
Feuer. Δ			
Luft. Λ	Schwefel. ♀	Männlein. \odot	
Wasser. ∇	Salz. \textcircled{D}	Weiblein \textcircled{C}	Einctur. \textcircled{t}
Erde. ∇	Mercur. \textcircled{S}		
von Gott.	der Natur.	der Metallen.	der Kunst.

Abb. 20.1: Alchemistische Symbole von SENDIVOGIUS (1766), zitiert nach WALTER [2]

Den "Elementen" Feuer, Luft, Wasser und Erde sind damals die bekannten Dreieckssymbole zugeordnet worden (vgl. Abb. 19.1). Später kamen durch PARACELsus "Schwefel, Salz und Mercur" als Elemente und ihre Symbole hinzu (vgl. Abb. 20.1). Schließlich hatte man am Ende des 18. Jahrhunderts eine solche Vielzahl geheimnisvoller Zeichen für die verschiedenen Metalle und für viele andere Substanzen, dass sie nur Eingeweihte zur verschlüsselten Information über bestimmten Rezepturen verstanden (vgl. Abb. 20.2).




























































Elemente		Gold		Zinn		Quecksilber
		Antimon		Schwefel		Kohlenstoff (Kohle)
		Wasserstoff („inflammable Luft“)		Sauerstoff („Lebensluft“)		Feuer, Wärme
		Silber		Blei		Eisen
		Kupfer		Phosphor		Stickstoff
Verbindungen		Säure generell		Salpetersäure		Königswasser
		Salz generell		Kochsalz		Salmiakstein
		Alkalien		Metallkalke (-oxide)		Schwererde
		Borax		Glas		Wasser
		Salzsäure		Schwefelsäure		Kohlensäure
		Mittelsalz		Salpeter		Alaun
		Ammoniak		Kalk		Weinstein
		Ton		Seife		Alkohol
	Chemische Symbole Ende des 18. Jahrhunderts nach Adet und Hassenfratz					
Elemente		Sauerstoff		Stickstoff		Wasserstoff
		Kohlenstoff		Schwefel		Phosphor
		Kalkerde		Baryt		Soda
		Kupfer		Blei		Silber
Verbindungen		Wasser		Kohlensäure		Schwefelsäure
		Kupferoxid		Silbernitrat		Bleioxid
		Natriumsulfat		Phosphorsaurer Kalk		

Abb. 20.2: Alchemistische Symbole am Ende des 18. Jahrhunderts, zitiert nach STRUBE [3]



Abb. 20.3: Verschiedene alchemistische Symbole für ein und dieselbe Substanz: Essig [2]

Die Verschlüsselung ging soweit, dass verschiedene Alchimisten ihre eigenen Zeichen kreierten, etwa unterschiedlichste Zeichen für "Essig" oder für "destillierten Essig" (vgl. Abb. 20.3). Diese alchemistischen Symbole waren eine gewisse „Geheimschrift“ und hatten nichts mit Zusammensetzung oder Struktur der entsprechenden Substanzen zu tun.

In dem Maße, in dem sich die Hypothese vom diskontinuierlichen Aufbau der Materie im 17. und 18. Jahrhundert durchsetzte, dachte man auch über Teilchenverbände nach. Allerdings divergierten die Vorstellungen der Chemiker bezüglich eines Kombinationssystems und entsprechend über Aufbau und Zusammensetzung der Substanzen. Als am Ende des 19. Jahrhunderts die Vorstellungen zu Atomen und Ionen immer konkreter wurden, die Differenzierung der Teilchenverbände in Moleküle und Kristallgitter hinzukam und Strukturuntersuchungen durchgeführt werden konnten, bezogen sich die Vorstellungen immer weitergehend auf die Struktur der Stoffe und glichen sich an. Heute arbeiten alle Chemiker mit vergleichbaren Vorstellungen von Struktur und Bindung, sie wählen zur Information über chemische Sachverhalte überwiegend Struktursymbole: im Falle von Molekülen Konstitutions-, Konformations- oder Stereosymbole, im Falle von Kristallgittern dreidimensionale Computerzeichnungen, räumliche Modelle oder daraus abgeleitete Niggli- bzw. Parthé-Symbole (vgl. Kap. 8).

Es ist somit interessant zu untersuchen, wie die Entwicklung in der Geschichte der Chemie zum heutigen *Strukturdenken* geführt hat, auf welchen Wegen sich alchemistische Zeichen für Substanzen zu Struktursymbolen wandelten. Insbesondere soll geprüft werden,

- wann und in welchem Zusammenhang Chemiker Vorstellungen von der räumlichen Struktur entwickelt und beschrieben haben und
- wann und in welcher Weise die Vorstellungen von der Struktur der Substanzen durch Struktursymbole wiedergegeben worden sind.

Sachlich angemessene Vorstellungen vom Aufbau der Moleküle vieler organischer Stoffe haben sich zeitlich früher gebildet als Vorstellungen vom Aufbau der Salze und anderer kristalliner Feststoffe. Da die Beschreibung von *Molekülstrukturen* durch Struktursymbole historisch also früher erfolgt ist, soll diese Entwicklung ausführlich dargestellt werden.

Von den Veröffentlichungen, die sich mit dem Aufbau von Stoffen und der Beschreibung durch chemische Symbole beschäftigt haben, werden solche ausgewählt, denen bedeutungsvolle Entwicklungsstufen hinsichtlich der angegebenen Fragestellungen zugrunde liegen. Zunächst sind diffuse Modelle und Symbole vorzustellen, die vor dem Karlsruher Kongress im Jahre 1860 üblich waren: Erst auf diesem Kongress fand eine Abgrenzung der Begriffe Atom und Molekül im heutigen Sinne statt.

20.1 Vorstellungen und Symbole vor dem Karlsruher Kongress 1860

Die Suche nach den Grundbausteinen der Materie und deren Verknüpfungen zu chemischen Strukturen sollen die folgenden Abschnitte bestimmen. Dieses anderen Aspekts wegen werden Erkenntnisse von Dalton, Avogadro, Berzelius, Liebig und Wöhler aus anderer Sicht referiert als in den bisherigen Kapiteln.

DALTON. Durch Untersuchungen der Löslichkeit von Gasen in Wasser und der Feststellung unterschiedlich großer Messwerte war DALTON schon früh zu der Überzeugung gelangt, "dass diese Verschiedenheit von der Schwere und der Zahl der kleinsten Theilchen in verschiedenen Gasarten abhängt. Die, welche leichtere und wenigere Theile haben, sind minder verschluckbar..." [4]. Er nahm aufgrund der Interpretation der Aggregatzustandsänderungen am Beispiel des Wassers an, "dass alle Körper aus einer ungeheuren Anzahl von äußerst kleinen Theilchen oder Atomen der Materie bestehen, welche miteinander durch stärkere oder schwächere Anziehungskraft verbunden sind" [4].

Diese Zitate weisen zunächst aus, dass DALTON den Aufbau der Materie aus Teilchen und deren Anziehungskräfte annahm. Insbesondere besteht sein Verdienst in der Feststellung, "dass die letzten Theilchen aller homogenen Stoffe völlig gleich in Gewicht, Gestalt etc. sind, dass Nachforschungen über die verhältnismäßige Schwere der kleinsten Theilchen der Körper, soviel ich weiß, ein ganz neuer Gegenstand sind" [4]. Es liegen ebenfalls Vorstellungen von der chemischen Reaktion vor: "Die chemische Synthese und Analyse geht nicht weiter, als bis zur Trennung der Atome, und ihrer Wiedervereinigung. Alle Änderungen, welche wir hervorbringen können, bestehen in der Trennung von Atomen und in der Vereinigung solcher, wel-

che vorher getrennt waren" [4]. "Die entscheidende Veränderung, die Dalton brachte, ist die Veränderung des Atombegriffs und seine Ankoppelung an den des Elements" [5]. Man beachte, dass er seine Schrift als eine „chemische Philosophie“ betrachtete (vgl. Abb. 20. 4).

Sie zeigt die Abkehr von den Zeichen der Alchemisten und die Übernahme von klassischen Gedanken der griechischen Naturphilosophen, die nach kleinsten Teilchen der Materie und deren Kombinationsmöglichkeiten suchten. Mit seinem Atombegriff gelang ihm ein erstes Kombinationssystem von Atomen für die Erklärung des Aufbaus der Stoffe und ihrer Veränderungen bei chemischen Reaktionen. Allerdings wählte er für das Wasser-Molekül im heutigen Sinne das Symbol HO (vgl. Abb. 20.5) und musste deshalb – trotz der richtigen Analysedaten für die Synthese von Wasser aus den Elementen – die falsche Masse für das Sauerstoff-Atom finden: "The absolute weights of oxygen and hydrogen in water being determined, the relative weights of their atoms may be investigated. As only one compound of oxygen and hydrogen is certainly known, it is agreeable to the 1st rule that water should be concluded a binary compound, one atom of oxygen unites with one of hydrogen to form one of water. Hence, the relative weights of the atoms of oxygen and hydrogen are 7 to 1" [2].

A
NEW SYSTEM
OF
CHEMICAL PHILOSOPHY.

PART I.

BY
JOHN DALTON.

Manchester :

Printed by G. Rosell, 11, St. George's,
R. BICKERSTAFF, STRAND, LONDON.
1808.

ELEMENTS





















	Hydrogen. 1		Strontian 46
	Azote 5		Barytes 68
	Carbon 5		Iron 56
	Oxygen 7		Zinc 56
	Phosphorus 9		Copper 56
	Sulphur 16		Lead 90
	Magnesia 20		Silver 196
	Lime 24		Gold 196
	Soda 28		Platina 190
	Potash 42		Mercury 167

Abb. 20.4: Titelblatt und Ausschnitt aus der ersten Atommassentabelle von DALTON [2]

1. Wasserstoff:	1	21. Ein Atom Wasser oder Dampf, bestehend aus 1 Sauerstoff und 1 Wasserstoff, in physischer Berührung gehalten durch eine starke Affinität und angesehen als umgeben von einer gemeinsamen Wärmesphäre; sein relatives Gewicht.	5
2. Stickstoff	5	22. Ein Atom Ammoniak, aus 1 Stickstoff und 1 Wasserstoff	6
3. Kohlenstoff	5	23. Ein Atom Salpetergas, aus 1 Stickstoff und 1 Sauerstoff	12
4. Sauerstoff	7	24. Ein Atom Sbildendes Gas, aus 1 Kohle und 1 Wasserstoff	6
5. Phosphor	9	25. Ein Atom Kohlenoxyd, aus 1 Kohle und 1 Sauerstoff	12
6. Schwefel	13	26. Ein Atom Salpetergas, aus 2 Stickstoff und 1 Sauerstoff	17
7. Magnesia	20	27. Ein Atom Salpetersäure, aus 1 Stickstoff und 2 Sauerstoff	19
8. Kalk	23	28. Ein Atom Kohlensture, aus 1 Kohle und 2 Sauerstoff	18
9. Natrium	28	29. Ein Atom Kohlenwasserstoff, aus 1 Kohle u. 2 Wasserstoff	7
10. Kali	42	30. Ein Atom Ueborsalpetersäure, aus 1 Stickstoff und 3 Sauerstoff	26
11. Strontian	46	31. Ein Atom Schwefelsäure, aus 1 Schwefel und 3 Sauerstoff	34
12. Baryt	68	32. Ein Atom Schwefelwasserstoff, aus 1 Schwefel und 3 Wasserstoff	16
13. Eisen	35	33. Ein Atom Alcohol, 3 Kohle und 1 Wasserstoff	16
14. Zink	56		
15. Kupfer	56		
16. Blei	95		
17. Silber	100		
18. Platina	100		
19. Gold	140		
20. Quecksilber	167		

ELEMENTE

Einfache.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
		17.	18.	19.	20.		

Binäre.

21.	22.	23.	24.	25.

Ternäre.

26.	27.	28.	29.

Quaternäre.

30.	31.	32.	33.

Abb. 20.5: Ausschnitt aus DALTON's Atommassentabelle aus dem Jahre 1808 und erste Vorstellungen vom Aufbau einiger Verbindungen [4]

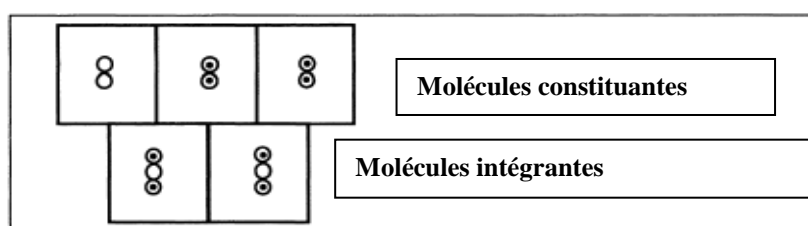


Abb. 20.6: AVOGADRO's Vorstellungen von der Synthese des Wassers [2]

Innerhalb des Kombinationssystems findet man zu heutigen Auffassungen naturgemäß weitere Widersprüche, etwa zum Aufbau von Elementen und Verbindungen. Auf der einen Seite spricht DALTON von den "letzten Theilchen sowohl der einfachen wie der zusammengesetzten Stoffe" und von der "Zahl der Elementaratome, welche ein zusammengesetztes Atom

bilden" [4] und definiert binäre Verbindungen folgendermaßen: "1 Atom von A + 1 Atom von B = 1 Atom von C, binär". Indem er dem "Elementatom" das "Verbindungsatom (compound atom)" gegenüberstellte und die von ihm postulierte Unteilbarkeit des Atoms relativierte, hat er Widersprüchlichkeiten des Atombegriffs geschaffen, die die Fachwelt jahrzehntelang zu teilweise heftigen Kontroversen veranlasste.

AVOGADRO. Er veröffentlichte bereits im Jahre 1811 die bekannte Hypothese hinsichtlich gleicher Teilchenzahlen in gleichgroßen Volumina von Gasen und hatte als erster und einziger seiner Zeit zutreffende Vorstellungen von der Synthese von Wasser aus den Elementen (vgl. Abb. 20.6). Er erfasste damit die moderne Bedeutung von Atom- und Molekülbegriff zwar selbst, verwirrte durch seine ungewöhnliche Nomenklatur allerdings seine Kollegen und verhinderte das Verständnis seiner Hypothese. Er unterschied nämlich "molécules constituantes, molécules intégrantes und molécules élémentaires, wobei die letzteren Atome bedeuten" [2]. CANNIZZARO war einer der wenigen Wissenschaftler seiner Zeit, der AVOGADRO's Hypothese verstand und deshalb die Widersprüchlichkeiten auf dem Karlsruher Kongress im Jahre 1860 beseitigen und die Abgrenzung des Atom- und Molekülbegriffs einleiten konnte.

DALTON hatte durch die Annahme der Kugelform für das Modell eines Atoms allerdings beste Voraussetzungen geschaffen, angemessene Vorstellungen vom Aufbau vieler Verbindungen zu postulieren (vgl. Abb. 20.5). Er stellte fest: "Die Elemente oder Atome solcher Stoffe, welche wir gegenwärtig als einfach ansehen, sind durch kleine Kreise mit einem Unterscheidungsmerkmal bezeichnet; und die Verbindungen bestehen in der Nebeneinanderstellung zweier oder mehrer derselben; wenn drei oder mehr Atome von Gasen zu einem verbunden sind, so muß angenommen werden, dass die Theilchen gleicher Art sich abstoßen, und dementsprechend ihre Lagen annehmen" [4]. Aufgrund dieser Vorstellungen ist es DALTON beispielsweise gelungen, den Aufbau der Kohlenstoffmonoxid-Teilchen von denen des Kohlenstoffdioxids zu unterscheiden und sachlich passende Symbole für beide Teilchen zu formulieren (vgl. Nr. 25 und 28 der Abb. 20.5).

BERZELIUS. Erste vorläufige Vorstellungen von der Verknüpfung der Atome zu Verbänden hatte man vorgeschlagen. Allerdings war die primäre Intention der Forscher im Gefolge von DALTON, Massenverhältnisse in Substanzen aufzuklären, diese durch "empirische Formeln" auszudrücken und die Werte der Atommassen ständig zu verbessern. Wenn auch zunächst die Einführung von Buchstaben für die Elementsymbole die bekannteste Idee von BERZELIUS ist,

so sind die quantitativen Analysen und die Wiedergabe der Analysenwerte durch Symbole sein eigentliches Hauptwerk: "Laßt uns eine gegebene Menge eines jeden Stoffes mit den Anfangsbuchstaben desselben Stoffes bezeichnen, und laßt uns diese Menge nach ihrem *Gewichtsverhältnis zum Sauerstoff* bestimmen, wobei beide gasförmig und von gleichem Volumen gedacht sind und der Sauerstoff als Einheit genommen wird" [6].

Elementsymbole haben also nach BERZELIUS ganz klar die Bedeutung von Massenangaben, die Verbindungssymbole, die er in großer Zahl aufgrund seiner Analysen ermittelt hat, geben dementsprechend *Massenverhältnisse* der Elemente in den Substanzen wieder und keine Strukturvorstellungen (vgl. Abb. 20.7): "Von den Schwierigkeiten, die auf diesem Wege zu überwinden waren, gewinnt man einen Eindruck aus der 1833 veröffentlichten Übersicht der damals vorgeschlagenen Formeln für Natriumphosphat" [2].

Trotzdem hat Berzelius durch seine Theorie vom *Dualismus* gewisse Strukturvorstellungen geäußert. Er forderte, "dass jede chemische Verbindung nur auf zwei entgegengesetzten Kräften beruht, der positiven und der negativen Elektrizität, und dass demnach jede Verbindung aus zwei Bestandteilen zusammengesetzt sein muß. ... So besteht z.B. das schwefelsaure Natron (gemeint ist Natriumsulfat, Na_2SO_4) nicht aus Schwefel, Sauerstoff und Natrium, sondern aus Schwefelsäure und Natron (gemeint sind SO_3 und Na_2O), die wieder jedes für sich in einen elektropositiven und einen elektronegativen Bestandteil zerteilt werden können" [6].

Aus diesen Gründen war auch die Isomerie nicht befriedigend zu erklären. "Unter isomerischen Körpern verstehe ich also solche, welche bei gleicher chemischen Zusammensetzung und gleichem Atomgewicht, ungleiche Eigenschaften besitzen" [7]. Aufgrund dieser Definition des Isomeriebegriffs vermutete BERZELIUS, "dass die Atome der einfachen Körper sich möglicherweise unter verschiedenen Umständen auf mehr als eine Weise zu regelmäßigen Gestalten zusammenlegen können, und dass eine Zusammenlegung auf diese oder jene Weise ein verschiedenes Verhalten hervorbringen kann. Aber dies heißt fast zu viel vermuthen" [6].

Berzelius	$\ddot{\text{Na}}\ddot{\text{P}} + 24 \text{ Aq.}$	Brande	$\text{S} + p' + 24 \text{ aq.}$
Berzelius	$\ddot{\text{Na}}_2\ddot{\text{P}} + 24 \dot{\text{H}}$	Turner	$\dot{\text{S}}\text{o} + \text{P} + 2\frac{1}{2}\text{O} + 24 \text{ aq.}$
Graham	$\ddot{\text{Na}}^2\ddot{\text{N}}^4\ddot{\text{P}}$	Johnstone	$\ddot{\text{P}} + \dot{\text{S}}\text{o} + 24 \dot{\text{H}}$
Rose	$\text{NaO} + \text{PO}^5 + 24 \text{ HO}$	Prideaux	$\ddot{\text{M}}\ddot{\text{P}} + 24 \text{ Aq.}$
Whewell	$\text{N} + p' + 24 \text{ aq.}$	Warrington	$\overset{\circ}{\text{P}}\overset{\circ}{\text{o}} + \overset{\circ}{\text{S}}\overset{\circ}{\text{o}} + 24 \dot{\text{H}}$

Abb. 20.7: Beispiele für die um 1833 vorgeschlagenen Symbole von Natriumphosphat [2]

Es ist schwierig abzuschätzen, ob BERZELIUS mit "Gestalten" Teilchen auf atomarer Ebene bezeichnen wollte, in keinem Fall konnten er und seine Zeitgenossen die durchaus brauchbaren Vorstellungen in chemische Symbole umsetzen und damit Unterschiede im Aufbau isomerer Stoffe bzw. Moleküle kennzeichnen.

Auch durch die Einführung seiner "*rationellen Formeln*" im Jahre 1833 gelang dies nicht: "Aus diesen Betrachtungen folgt, dass wir für organische Zusammensetzungen zwei Arten von Formeln haben müssen, wovon ich die, von welcher wir uns jetzt bedient haben, empirisch nenne, weil sie das Resultat der Analyse enthält. So ist z.B. die empirische Formel für Ether $C^4H^{10}O$. Die andere die ich rationell nennen will, drückt eine Vorstellung der inneren Zusammensetzung aus; es wäre die rationelle Formel des Ethers $C^2H^5 + O$ " (zitiert nach Reschke [8]). Wenn die Idee auch richtig war, über die "innere Zusammensetzung" informieren zu wollen, so vermochten die "rationellen Formeln" dies im heutigen Sinne nicht zu leisten, sie spiegelten lediglich die dualistische Theorie wider.

Die Beispiele zeigen, dass BERZELIUS wohl richtige Fragen bezüglich der Verknüpfung von Atomen stellt, angemessene Antworten aber nicht finden konnte. Er hat durch seine Idee, im Verbindungssymbol die Buchstaben als Elementsymbole einfach aneinanderzufügen, künftige Chemiker für Fragen nach der chemischen Struktur sensibilisiert: "Die anfänglichen Summenformeln evozieren schon allein durch die räumliche Hintereinanderstellung ihrer Buchstaben eine Bildhaftigkeit des Gemeinten, die eines Tages zwangsläufig zur Frage nach der Anordnung der Atome im Molekül führen mußte" [9].

LIEBIG. Obwohl sich die Atomtheorie immer weiter durchsetzte, verhinderte die Fachsprache der Chemiker bis weit ins 19. Jahrhundert hinein angemessene Vorstellungen vom Aufbau der Substanzen. Man sprach etwa vom Vorhandensein von „Chlor“ im Dichlorethan und nicht von Cl-Atomen im entsprechenden Molekül. Beispielsweise benannte LIEBIG im Jahr 1835 "eine flüchtige Substanz, welche die Zusammensetzung $C_4H_8Cl_4$ besitzt. Diese Zusammensetzung beweist aufs klarste, dass in dem Oel des oelbildenden Gases das Chlor auf zweierlei Weise vorhanden ist" [8].

Vorteilhaft verwendete LIEBIG im Gegensatz zu BERZELIUS bereits die heute üblichen Symbole mit den Indizes rechts unten an den Buchstaben. Allerdings gab er in der Formel für Dichlorethan die doppelte Anzahl von Atomen an, weil in derzeitigen Atommassentabellen das O-Atom immer noch mit dem Wert 8 anstelle von 16 geführt wurde und aufgrund der Festlegung durch BERZELIUS "eine gegebene Menge eines jeden Stoffes nach dem Gewichts-

verhältnis zum Sauerstoff" angegeben werden sollte. Die "empirischen Formeln" von LIEBIG wiesen also wie gehabt Analyseergebnisse und damit Massenverhältnisse der Elemente in den Substanzen aus.

Allerdings war es ihm klar, dass in chemischen Symbolen möglichst der Aufbau der Stoffe erkennbar werden müßte. In einem Brief an BERZELIUS äußerte er im Jahr 1837 entsprechend: "Da wir nicht wissen, ob das Kalium in dem schwefelsauren Kali (gemeint ist Kaliumsulfat, K_2SO_4) als Kali (gemeint ist K_2O) oder $SO_4 + K_2$ ist, so kommt es zuletzt darauf an, sich eine *Vorstellung* zu schaffen, wodurch alle Verbindungen in einem harmonischen System vereinigt sind. Die Formel $3 SO_4 + Al_2$ wäre analog $3 Cl_2 + Al_2$, kurz die Chemie würde von bewunderungswürdiger Einfachheit werden. ... Ich fühle, dass die Zeit nicht fern ist, wo man zu dieser *Vorstellung* seine Zuflucht nehmen muß" [8].

Diese Weitsicht zeichnet LIEBIG vor vielen anderen Chemikern seiner Zeit aus, und er war es dann auch, der aus seinen Wünschen nach "harmonischen Systemen" heraus die *Radikaltheorie* erfand. In der Theorie kommt zum Ausdruck, dass bestimmte Atomgruppen – von LIEBIG Radikale genannt – bei Stoffumsätzen erhalten bleiben und im Ganzen symbolisiert werden sollten. Diese Radikale waren ökonomischer zum Kombinieren geeignet als die von BERZELIUS verwendeten Symbole: Das Radikalsymbol " $K_2 + SO_4$ " sollte etwa für eine Systematik der Salze nützlicher sein als das Symbol der Dualismus-Theorie " $K_2O + SO_3$ ". „Die für ein Jahrzehnt herrschende Radikaltheorie wurde durch die Untersuchung 'Über das Radikal der Benzoessäure' geschaffen, die Liebig in gemeinsamer Arbeit mit Wohler durchführte" [6]. Beide hatten die Vorstellung, dass in allen von ihnen untersuchten Benzoylverbindungen ein gemeinsames Radikal vorlag, dass sich alle diese Stoffe "um eine einzige Verbindung gruppieren, welche fast in allen ihren Vereinigungsverhältnissen mit anderen Körpern ihre Natur und ihre Zusammensetzung nicht ändert. Diese Beständigkeit, die Konsequenz in den Erscheinungen, bewog uns jene Verbindung als einen zusammengesetzten Grundstoff anzunehmen, und dafür eine besondere Benennung, den Namen Benzoyl, vorzuschlagen" [10].

"Liebig und Wöhler hatten 1832 nachgewiesen, dass bei der Umwandlung von Benzaldehyd in Benzoylchlorid, Benzamid und Benzoessäure stets die Gruppe C_7H_5O erscheint: $[C_7H_5O]H$, $[C_7H_5O]Cl$, $[C_7H_5O]NH_2$, $[C_7H_5O]OH$. Dies gilt auch für weitere Benzoessäurederivate" [11]. Dieses Radikal bedeutete allerdings auch nicht mehr als das immer wiederkehrende, konstante Massenverhältnis der Elemente in einer Atomgruppe. Für diese Atomgruppe ist keine bestimmte Struktur angenommen worden, wie es die allererste Schreibweise des Symbols anzeigt: "Die Zusammensetzung des Radikals haben wir durch die Formel $14 C + 10$

H + 2 O ausgedrückt. Die Stelle des Wasserstoffs in der Benzoessäure kann ferner durch Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Cyan vertreten werden" [10].

Trotz der formalistischen Symbolschreibweise hatte LIEBIG Vorstellungen davon, dass in den Radikalen eine bestimmte Zuordnung der Atome vorliegen muß. Beispielsweise nimmt er zum Aufbau des Benzaldehyds und der Benzoessäure richtig an, "dass in dem ersteren 2 At. Wasserstoff in einer anderen Weise miteinander vereinigt sind als die übrigen 10 At., und dass in der Benzoessäure 1 At. Sauerstoff in einer anderen Art von Verbindung enthalten ist als die übrigen zwei. Diese Art von Verbindung bezeichnen wir schärfer, indem wir sagen, dass beide nicht Bestandteile des Radikals sind, in der Art also, dass wir sie uns außerhalb des Radikals vorhanden denken" [12]. Da LIEBIG keine experimentellen Hinweise auf die "andere Art von Verbindung" hatte, konnten sich seine Vorstellungen naturgemäß nicht in der Symbolsprache niederschlagen, seine Ausführungen beziehen sich wahrscheinlich nicht auf die Anordnung von Atomen im Sinne einer räumlichen Struktur, sondern auf die formale Zuordnung von Äquivalenten, wie es die Symbole mit dem trennenden Pluszeichen ausweisen.

Es ist zu erkennen, dass ein reiner Formalismus zur ökonomischen Beschreibung von Verbindungen und von Substitutionsreaktionen vorliegt, ohne Strukturvorstellungen mit der Symbolsprache zu verknüpfen. Trotzdem war dieser Formalismus sehr nützlich, denn LIEBIG fand auf dieser Grundlage im Jahr 1838 eine völlig neue *Säure-Definition*, die noch lange Zeit verwendet wurde: "Säuren sind hiernach gewisse Wasserstoff-Verbindungen, in denen der Wasserstoff vertreten werden kann durch Metalle" [13].

Außerdem führte die Radikaltheorie zur Ordnung vieler bislang bekannter, aber nicht weiter geordneter Verbindungen, sie bildete schließlich die Grundlage für die spätere Typentheorie. LIEBIG war sich – im Gegensatz zu vielen Zeitgenossen – darin bewusst, dass die Radikale nicht "die Stelle von Elementen vertreten", sondern veränderlich sind. Er sah bereits die begrenzte Aussagefähigkeit seiner Hypothese und wünschte sich gar eine neue Theorie herbei: "Die Zeit ist hoffentlich nicht mehr fern, wo man in der organischen Chemie die Idee von den unveränderlichen Radikalen aufgeben wird" [14]. Sein eigener Schüler KEKULÉ erfüllte diesen Wunsch später, zuvor betraten allerdings erst noch – oder zwangsläufig – die Typentheoretiker die Bühne.

LAURENT und GERHARDT. In dem Bestreben, die stetig wachsende Zahl bekannter Substitutionsreaktionen zu klassifizieren, entwickelte LAURENT auf der Basis der schon 1834 von DUMAS beschriebenen Überlegungen die sogenannte "*Kerntheorie*". Er war davon überzeugt,

"die chemische Ähnlichkeit der Substitutionsprodukte deute auf eine ähnliche Struktur ihrer Molekeln und schloß daraus, die Chloratome treten in der Molekel der Substanz an die Stelle der Wasserstoffatome" [15]. Damit machte LAURENT die dualistische Theorie fragwürdig, da er den Austausch von "elektropositiven" gegen "elektronegative Atome" postulierte. Außerdem stand für ihn der dualistischen Lehre entgegen, dass "die Eigenschaften der Substanz nicht mehr in erster Linie vom *Charakter* und der *Zahl* der ihre Molekel konstituierenden Atome, sondern von der Art *ihrer Aneinanderlagerung* bestimmt sein sollten" [15].

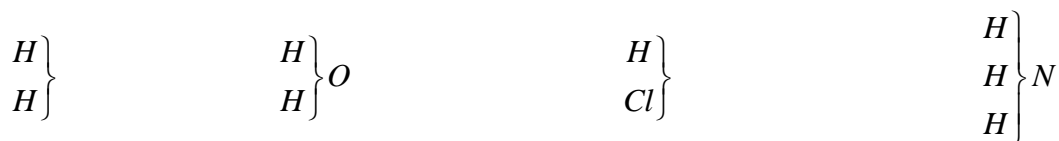
LAURENT besaß eigene Vorstellungen von der räumlichen Aneinanderlagerung der Atome, wenn er formulierte, die "Kerne der organischen Verbindungen sind Säulen, in deren Ecken die Kohlenstoffatome stehen, während die Kanten durch die Wasserstoffatome gebildet sind. Solche Kanten können weggenommen und durch andere ersetzt werden, ohne dass die Figur bedeutende Änderungen erleidet" [6]. Wenn auch angemessen beschrieben, so hatte "dieser Versuch, der, weil verfrüht und daher notwendig rein spekulativ, die Kerntheorie Laurents bei seinen Zeitgenossen diskreditiert, so dass sie keinen Einfluß gewinnen konnte" [15].

Einen großen Einfluss hatte sie allerdings bei seinem Landsmann GERHARDT. Er war angesichts der großen Fülle von Verbindungen bemüht, eine Systematik in ihrer Beschreibung zu finden, lehnte allerdings die durch BERZELIUS eingeführte und gebräuchliche Klassifizierung aufgrund der elektrochemisch-dualistischen Denkweise ab. Er ersetzte sie 1838 kurzerhand durch sein "système unitaire": "In dem System, dessen Annahme ich vorschlage, werden alle Körper als einheitliche Moleküle angesehen, deren Atome in bestimmter Weise geordnet sind, und die chemische Reaktion zeigt uns diese Ordnung nur in relativer Weise" [15].

Das Zitat zeigt einen Fortschritt zur Radikaltheorie. Während hier ein unveränderlicher Molekülrest postuliert worden war, stellt sich Gerhardt einen Atomverband vor, in dem verschiedene Atome durch andere ersetzt werden können, und fordert "viele Differenzierungsmöglichkeiten" [15] aufgrund der verschiedenen Reaktionen ein und desselben Moleküls. "Gerhardt's Formeln sollten denn auch nicht die Lagerung oder absolute Gruppierung der Atome darstellen, sondern nur die Bildungs- und Zersetzungsweise der Körper veranschaulichen, so dass für eine Substanz mehrere Formeln möglich sein sollten, sofern dieselbe auf verschiedene Weise sich bilden könnte" [16]. Die *Typentheorie* setzte sich somit durch.

Die Typentheoretiker fanden noch keine differenzierten, heute üblichen Struktursymbole, aber sie waren "fest vom Vorhandensein einer Molekülstruktur überzeugt. In den Typenformeln erfasste Gerhardt eine wesentliche Struktureigenschaft der Molekeln. Es wurden durch diese Formeln die *funktionellen Gruppen* hervorgehoben, die reaktionsfähigsten Zentren

der Molekeln" [15]. Zur Beschreibung der vier Urtypen "Wasserstoff", "Wasser", "Salzsäure" und "Ammoniak" führten die Typentheoretiker die bekannte Klammer ein:



”Die Typentheorie wies darauf hin, dass sich zahlreiche organische Verbindungen von einigen wenigen anorganischen Grundtypen ableiten lassen durch Substitution von Wasserstoffatomen durch organische Reste. So würden sich vom Wassertyp ableiten die Alkohole, die Äther, die Carbonsäuren, die Carbonsäureanhydride. A.W. Hofmann zeigte, dass die Amine als Derivate des Ammoniaks aufgefasst werden können. Gerhardt und Laurent waren der Ansicht, dass Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff aus 2-atomigen Molekülen bestünden und schrieben daher damals schon angemessene Formeln. Trotz allem war man sich über die Anordnung der Atome im einzelnen und die Art ihrer Verkettung völlig im Unklaren” [11].

Ausgehend von den Urtypen wurden durch den formalen Austausch mit anderen Atomgruppen viele Moleküle symbolisiert, homologe Reihen und Substitutionsreaktionen beschrieben. "Wohlgemerkt, hierbei handelte es sich meist nicht um real ausführbare Substitutionen, sondern um einen *formalen Vergleich*, quasi um ein chemisches Gedankenexperiment" [15].

Trotzdem war dieser Formalismus zur Vorhersage von noch nicht bekannten Verbindungen ausgezeichnet geeignet und hatte entsprechende Erfolge im Aufsuchen neuer Stoffe und Reaktionen hervorgebracht. Allerdings wurden ebenso Verbindungen vorausgesagt, deren Suche erfolglos war, weil es die verschiedenen Stoffe nicht gab. Man postulierte etwa



aufgrund des Urtyps "Wasserstoff" als zwei Isomere [15], verschiedene Substanzen mit dem Summensymbol C_2H_6 fand man allerdings – naturgemäß – nicht. Dies veranschaulicht noch einmal den besagten Formalismus.

Auf der Grundlage der Gedanken von LAURENT und GERHARDT erfand KEKULÉ dann 1858 einen weiteren Urtyp, den Typ "Grubengas" (CH_4): "Durch Schaffung dieses neuen Typus hat Kekulé den Auftakt gegeben zu der Periode, in der die Bedeutung des Methans als Muttersubstanz zahlreicher Körper immer mehr und mehr an Klarheit und Boden gewann, in der mit anderen Worten die Strukturtheorie aus der Typenlehre sich entwickelte” [15].

20.2 Der Weg Kekulé's von der Typentheorie zur Strukturtheorie

Kein Name einer Forscherpersönlichkeit ist mit dem Entstehen der Strukturtheorie so eng verknüpft wie der Name AUGUST KEKULÉ (vgl. Abb. 20.8) Das Studium seiner Veröffentlichungen ist deshalb ausgezeichnet dazu geeignet, die Entwicklung von Vorstellungen aufzuzeigen, die zur Erkenntnis des Aufbaus der Materie, insbesondere zur Struktur der Moleküle und zu den entsprechenden chemischen Symbolen geführt haben.

WIZINGER-AUST schildert in seinem Vortrag anlässlich der hundertjährigen Wiederkehr der Entdeckung der Benzolstruktur die Situation, die im Jahre 1851 vorlag, als sich KEKULÉ in Paris mit der Klassifikation der organischen Verbindungen befasste: "Es fällt uns heute nicht leicht, sich vorzustellen, unter welchen kümmerlichen Verhältnissen die Chemiker experimentieren mussten. Noch unvergleichlich schlimmer jedoch, geradezu trostlos, war die theoretische Situation. Selbst die Grunddefinitionen waren damals nicht festgelegt. Mit 'Atom' bezeichnete man sowohl das kleinste Teilchen eines Elements als auch das kleinste Teilchen einer Verbindung. Umgekehrt wurde der Ausdruck 'Molekül' ebenso verschwommen benutzt. Diese Verwirrung schlug sich in den chemischen Symbolen nieder, die für uns heute nicht mehr ohne weiteres verständlich sind. Besonders schwierig stand es um die Formulierung der Kohlenstoff-Verbindungen. Schon für die Essigsäure standen sechzehn verschiedene Formeln zur Diskussion. Recht hilflos stand man der Frage nach der Anordnung der Atome in den organischen Verbindungen gegenüber" ([11], vgl. Abb. 20.9).



Abb. 20.8: KEKULÉ (1890), Denkmal der Universität Bonn, VAN T'HOFF (1899) [16]

$C_4H_4O_4$	empirische Formel.
$C_4H_3O_3 + HO$	dualistische Formel.
$C_4H_3O_4 \cdot H$	Wasserstoffsäure-Theorie.
$C_4H_4 + O_4$	Kerntheorie.
$C_4H_3O_2 + HO_2$	Longchamp's Ansicht.
$C_4H + H_3O_4$	Graham's Ansicht.
$C_4H_3O_2 \cdot O + HO$	Radicaltheorie.
$C_4H_3 \cdot O_3 + HO$	Radicaltheorie.
$C_4H_3O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	Gerhardt. Typentheorie.
$C_4H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} O_4 \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	Typentheorie (Schischkoff etc.)
$C_2O_3 + C_2H_3 + H O$	Berzelius' Paarlingstheorie.
$H O \cdot (C_2H_3)C_2, O_3$	Kolbe's Ansicht.
$H O \cdot (C_2H_3)C_2, O \cdot O_2$	ditto
$C_2(C_2H_3)O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	Wurtz
$C_2H_3(C_2O_2) \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	Mendius.
$C_2H_2 \cdot \begin{smallmatrix} HO \\ HO \end{smallmatrix} \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	Geuther.
$C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} C_2H_3 \\ O \\ O \end{smallmatrix} \right\} O + HO$	Rochleder.
$\left(C_2 \frac{H_3}{CO} + CO_2 \right) + HO$	Persoz.
$C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right\} \\ H \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_2$	Buff.

Abb. 20.9: Einige 1861 verwendeten Symbole für die Zusammensetzung der Essigsäure [2]

KEKULÉ hatte GERHARDT in Paris persönlich kennengelernt, und beide "diskutierten sehr eingehend die damaligen chemischen Tagesfragen und insbesondere die Möglichkeit der Klassifizierung der Kohlenstoffverbindungen vom Standpunkt der Typentheorie" [11]. Dieser Gedankenaustausch hat sich in den ersten Veröffentlichungen KEKULÉS niedergeschlagen, wie die folgenden Abschnitte es zeigen werden. Diese Abschnitte referieren seine wichtigsten Arbeiten bewusst in der zeitlichen Reihenfolge ihres Erscheinens und bieten die Grundlage für die Analyse hinsichtlich der vorliegenden Fragestellung.

1854: "Notiz über eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren" [17]

Die gepriesenen Vorteile der Typentheorie, neue Verbindungen vorausszusagen, kamen auch KEKULÉ zugute. Auf der Grundlage des Schwefelwasserstoff-Typus postulierte er: "Außer den Mercaptanen und neutralen Schwefelwasserstoffäthern, die den Alkoholen und Äthern der

Wasserreihe entsprechen, müssen demnach auch die den Säuren, wasserfreien Säuren und Säureäthern entsprechenden Gruppen der Schwefelwasserstoffreihe erhalten werden können". Dieses Postulat führte dann beispielsweise zur Synthese der Thioessigsäure (CH_3COSH).

Diese Vorhersage könnte nun formalistischen Ursprungs sein, der "Sauerstoff" in der Typenformel der "Essigsäure" schematisch durch "Schwefel" ersetzt gedacht sein, zumal KEKULÉ davon spricht, "durch Einführen von Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs die Glieder der Wasserreihe in die der Schwefelwasserstoffreihe umzuwandeln". Zwei Äußerungen sprechen dafür, dass KEKULÉ gewisse Vorstellungen von der Anordnung der Atome hatte.

Zum einen erläutert er den Substitutionsgedanken an späterer Stelle präziser, indem er nicht formal vom Ersatz des "Wasserstoffs", sondern von der Substitution durch Wasserstoff-Atome spricht: "Aus einem Glied der Wasserreihe, das als Wasser angesehen werden kann, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch ein Radical vertreten ist, erhält man ein entsprechendes Glied der Schwefelwasserstoffreihe. Es ist eben nicht nur der Unterschied in der Schreibweise, vielmehr wirkliche Tatsache, dass 1 Atom Wasser 2 Atome Wasserstoff und nur 1 Atom Sauerstoff enthält". Die Zitate zeigen, dass zwar der Atombegriff noch der Ausschärfung bedurfte, dass allerdings mit dem Atombegriff nicht mehr nur Gewichtsangaben verbunden waren, sondern dass er strukturell als kleinstes Teilchen eines Atomverbandes interpretiert wird. Auch in der Typenschreibweise sieht KEKULÉ, deutlicher als seine Zeitgenossen, die Struktur eines Moleküls – wenn auch nicht die räumlich zutreffende, sondern eine ebene Struktur.

Zum anderen verwendet KEKULÉ, aufbauend auf entsprechende Arbeiten von FRANKLAND, WILLIAMSON, ODLING und WURTZ, den *Valenzbegriff*, um Voraussagen zum Aufbau von Verbindungen zu machen: "... und dass die *Einem* untheilbaren Atom Sauerstoff äquivalente Menge Chlor durch 2 theilbar ist, während der Schwefel, wie Sauerstoff selbst, *zweibasisch* ist, so dass 1 Atom äquivalent ist 2 Atomen Chlor". Solche Aussagen wurden zunächst auf der Grundlage formaler Zuordnung von Äquivalenten akzeptiert.

KEKULÉ konnte also durch seine zutreffenden Vorstellungen vom Austausch gewisser Atome durch andere Atome oder Atomgruppen zu Anschauungen gelangen, die vom Äquivalent über die "Basicität" zur *Bindigkeit* im heutigen Sinne führten. Entsprechende Voraussetzungen standen jedenfalls zur Verfügung und ermöglichten über das Postulat einer Bindungssystematik ein erfolgreiches Auffinden von Molekülstrukturen.

Auch WEISSBACH sieht den Fortschritt KEKULÉS darin, dass er "Valenz strukturell interpretierte. Und das ist gerade der entscheidende Schritt von all den vorstrukturellen Theorien zur Strukturtheorie" [15]. KEKULÉ selbst hat 1890 anlässlich des "Benzolfestes" aus der Zeit, als

er 1854 in London weilte, von Träumen erzählt, die auf seine Vorstellungen von der Struktur der Moleküle hinweisen: "Da gaukelten vor meinen Augen die Atome. Ich hatte sie immer in Bewegung gesehen. .. Ich sah, wie größere eine Reihe bildeten und nur an den Enden der Kette noch kleinere mitschleppten" [6]. Wenn dies auch kein beweiskräftiges Argument ist, so deutet die Tatsache der Träume allein darauf hin, dass KEKULÉ sich ständig in Gedanken mit Atomen und deren Anordnung in Molekülen beschäftigte – und schon 1854 die Kettenbildung von C-Atomen "sah".

1857/1858: "Über die Konstitution des Knallquecksilbers" [18] und [19]

Beide Arbeiten sind deshalb beachtenswert, weil KEKULÉ darin den bisherigen vier Urtypen den Typ "Sumpfgas" bzw. "Grubengas" hinzugefügte. Zwar hatte ODLING diesen Typ schon "anderthalb Jahre früher" gefunden, seine Abhandlung ist allerdings "in den Lehrbüchern der Geschichte der organischen Chemie nicht berücksichtigt worden" [20].

Aus den Texten geht hervor, dass die Arbeit mit diesem neuen Typus nicht formaler Art ist, sondern ein gewisses Strukturdenken zugrunde liegt: KEKULÉ will "wesentlich die Beziehungen andeuten, in denen die genannten Körper zueinander stehen" [18]. Er betrachtet das Knallquecksilber ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$) "als nitriertes Acetonitril, dessen beide Wasserstoffatome durch Quecksilber ersetzt sind" [18]. Wenn auch in beiden Aufsätzen die Struktur des Knallquecksilbers nicht richtig wiedergegeben wird, so zeigen seine Formulierungen beispielsweise den sachlich richtigen Gebrauch des Atom- und Molekülbegriffs und entsprechend zutreffende Vorstellungen: "... das Chlorpikrin ist ... seither nur aus Nitroverbindungen erhalten worden und zwar aus keiner, die weniger als 12 Atome Kohlenstoff im Molecül enthält" [18].

Nur die Schreibweise der Molekülsymbole entspricht noch nicht den gedachten Molekülstrukturen. Zum einen benutzt KEKULÉ statt der für ihn überzeugenden GERHARDTSchen Atomgewichte die "kleinen Gmelinschen Aequivalentgewichte ... als ein Zugeständnis, das er seinen deutschen Fachgenossen machte" [20], zum anderen werden Molekülsymbole geschrieben, indem die Atomsymbole linear aneinandergesetzt sind. Ob KEKULÉ sich auch solche linear aufgebauten Moleküle vorstellte oder an räumliche Strukturen dachte, ist mit Hilfe dieser bislang vorliegenden Texte nicht zu entscheiden.

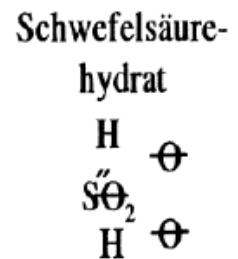
1857: "Über gepaarte Verbindungen, die Theorie der mehratomigen Radicale" [21]

KEKULÉ baut in dieser Arbeit die Idee der Valenz der Atome weiter aus, die er schon 1854 in der "Notiz" zum Wasserstofftypus und zum "zweibasischen Sauerstoff bzw. Schwefel"

vorgestellt hat. Nachdem er den Betrachtungen die Begriffe Atom und Molekül richtig voranstellt und sich "die Moleküle der chemischen Verbindungen aus einer Aneinanderlagerung von Atomen" vorstellt, konstatiert er: "Die Zahl der mit Einem Atom verbundenen Atome anderer Elemente ist abhängig von der Basicität oder Verwandtschaftsgröße der Bestandtheile". KEKULÉ definiert "einbasische oder einatomige (I), zweibasische oder zweiatomige (II) und dreibasische oder dreiatomige (III)" Elemente und gibt als entsprechende Repräsentanten "HH, OH₂, NH₃" an. Der Methantyp fehlt noch, er wird in seiner nächsten Arbeit vorgestellt.

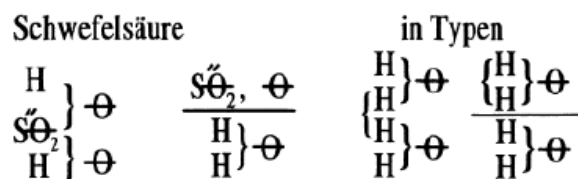
KEKULÉ weitet den Begriff der Basicität auch auf Radikale aus und formuliert aufgrund seiner Vorstellungen von "multiplen und gemischten Typen: Ein zweiatomiges Radical kann zwei Moleküle der Typen vereinigen, z.B. Schwefelsäurehydrat".

Dieses Symbol drückt jetzt präziser einen nichtlinearen Aufbau des Moleküls aus Atomen aus und kommt der vorgestellten *bestimmten* Verknüpfung der Atome mit festen Bindigkeiten – wenn auch in der Ebene – immer näher, die "strukturelle Interpretation von Valenz" [15] wird immer deutlicher. KEKULÉ empfindet das selbst so:



"man wird zugeben müssen, dass die Formel besser als die gewöhnlich gebrauchten die Beziehungen der Körper ausdrücken, die durch sie dargestellt werden sollen".

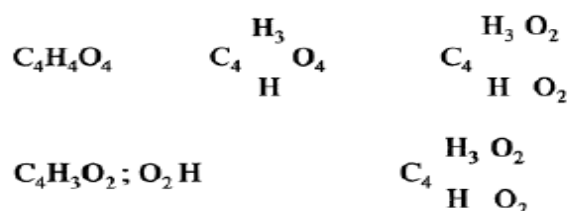
Wie konkret sich KEKULÉ inzwischen auch die chemische Reaktion als eine Umgruppierung von Atomen vorstellt und mit Symbolen zu beschreiben vermag, soll folgender Textauschnitt zeigen: "Die Theorie der mehratomigen Radicale giebt auch davon eine gewisse Vorstellung, warum zweibasische Säuren so leicht in Anhydride und Wasser zerfallen. Man kann sich nämlich denken, dass das zweiatomige Radical, welches vorher, indem es 2 Atome H in zwei verschiedenen Molecülen H₂O vertrat, diese 2 Molecüle vereinigte, seine Stellung so ändert, dass er jetzt 2 Atome H, die demselben Molecül H₂O angehören, ersetzt, wodurch dann die Ursache des Zusammenhangs wechselt und die Atomgruppe sich in zwei Molecüle spaltet, z.B.":



Der Formalismus des "doppelten Umsatzes" ist noch zu erkennen und die Formulierung des SO₃-Moleküls mit den Typensymbolen zwar nicht möglich, doch das Grundsätzliche an KEKULÉS Gedanken geht den Vorstellungen seiner Zeitgenossen sicher weit voraus. "Man war

mit den multiplen und den gemischten Typenformeln zwar auf dem Wege zur Strukturformel, aber noch nicht ganz am Ziel" [20].

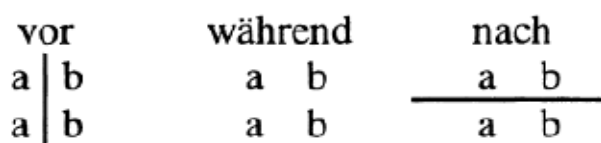
Der Weg zu diesem Ziel wird anschaulich, wenn man die Mitschrift von R. ANSCHÜTZ [22] durcharbeitet, die er anlässlich der Vorlesung zur Organischen Chemie seines Lehrers KEKULÉ im Wintersemester 1857/58 verfaßt hat (ihr Original befindet sich im Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt). Darin heißt es auszugsweise auf den Seiten 15 und 16: "Die Typentheorie lässt uns auffinden, wie die Lagerung der Atome in einer org. Verbindung stattfindet, ihre rationellen Formeln drücken das Wichtigste in dem Verhalten der Verbindungen, die Beziehungen zwischen ihren Elementen aus (siehe Bild oben).... Ob man nun die Formeln so oder so schreibt (Bild unten) ist gleich.



Es drücken die rationellen Formeln der Typentheorie nur die möglichen Metamorphosen in einer Verbindung aus".

1858: "Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs" [23]

In dieser Arbeit formuliert KEKULÉ sehr viel allgemeiner seine Vorstellungen vom Ablauf einer chemischen Reaktion: "Wenn zwei Molecüle auf einander einwirken, so ziehen sie sich zunächst, vermöge der chemischen Affinität, an und lagern sich aneinander; das Verhältnis zwischen den Affinitäten der einzelnen Atome veranlaßt dann, dass Atome in stärksten Zusammenhang kommen, die vorher den verschiedenen Molecülen angehört hatten. Deshalb zerfällt die Gruppe, welche nach einer Richtung getheilt sich an einander gelagert hatte, jetzt, indem Theilung nach anderer Richtung stattfindet:



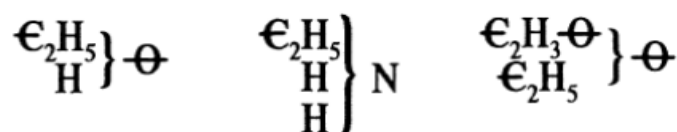
Man kann sich denken, dass dabei während der Annäherung der Molecüle schon der Zusammenhang der Atome in denselben gelockert wird, weil ein Theil der Verwandtschaftskraft durch die Atome des anderen Molecüls gebunden wird, bis endlich die vorher vereinigten Atome ganz ihren Zusammenhang verlieren und die neu gebildeten Molecüle sich trennen".

Erst eine solche anschauliche Interpretation von der chemischen Reaktion durch die Umgruppierung von Atomen ermöglichte KEKULÉ wahrscheinlich Vorstellungen der Begriffe "Verwandtschaftskraft" bzw. "Affinität" auf der submikroskopischen Ebene. Diese Vorstellungen führten dann zur Idee der Vierbindigkeit des Kohlenstoff-Atoms und der Bildung einer Kette von C-Atomen. Beide Erkenntnisse zeigen nicht nur auf, wie weit KEKULÉ mit seinen theoretischen Ansichten der übrigen Fachwelt überlegen war, sondern vor allem, dass KEKULÉ in diesem Stadium die Verknüpfung der Atome untereinander richtig postulierte – wenn auch die räumliche Anordnung dabei noch nicht zum Ausdruck kam.

"Betrachtet man nun die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs, so fällt auf, dass die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst mögliche, als *Atom* erkannt haben, stets 4 Atome eines einatomigen, oder 2 Atome eines zweiatomigen Elements bindet; dass allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich 4 ist. Dies führt zur Ansicht, dass der Kohlenstoff vieratomig (oder vierbasisch) ist. ... Seine einfachsten Combinationen mit Elementen der drei anderen Gruppen sind: $IV + 4 I$, $IV + 2 II$, $IV + (II + 2 I)$, $IV + (III + I)$ oder in Beispielen CH_4 , CO_2 , $COCl_2$, CNH ".

Diese Überlegungen zeigen nun endgültig den Übergang von formalen Äquivalenten zu Bindigkeiten im heutigen Sinn und damit zu vorläufigen Strukturvorstellungen vom Bau der Moleküle - die "strukturelle Interpretation von Valenzen" war vollzogen. "Für Substanzen, die mehrere Atome Kohlenstoff enthalten, muß man annehmen, dass ein Theil der Atome wenigstens ebenso durch die Affinität des Kohlenstoffs gehalten werde, und dass die Kohlenstoffatome selbst sich aneinander lagern, wobei natürlich ein Theil der Affinität des einen gegen einen ebenso großen Theil der Affinität des anderen gebunden wird. ... Die Zahl der mit n Atomen Kohlenstoff, welche in dieser Weise aneinandergelagert sind, verbundenen Wasserstoffatome z.B. wird also ausgedrückt durch: $n(4 - 2) + 2 = 2n + 2$ ".

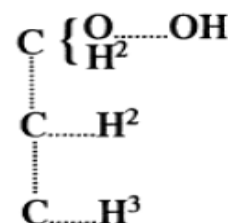
KEKULÉ war auch klar, dass bei der Anwesenheit "mehratomiger Elemente nur ein Theil der Verwandtschaft dieser" für das Kohlenstoffatom, der andere Teil für andere Atome zur Verfügung stand. "Diese anderen Elemente stehen also mit dem Kohlenstoff nur indirekt in Verbindung, was durch die typische Schreibweise der Formeln angedeutet wird":



Die Texte weisen aus, dass KEKULÉ die Kettenbildung von C-Atomen, die Vierbindigkeit des C-Atoms und die Zweibindigkeit des O-Atoms richtig erkannt hat, möglicherweise die Anordnung der Atome, beispielsweise im Ethanol-Molekül, richtig sieht. Noch ist er aber nicht in der Lage, die Verknüpfungen im Symbol wiederzugeben. Trotz seiner eigenen Forderung, "zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen", und der Feststellung, dass "im Allgemeinen immer die am weitesten auflösende Formel die Natur des Körpers am vollständigsten ausdrücken wird", hält KEKULÉ am Typensymbol fest. Dieses zeigt aber am Beispiel des Ethanol-Molekülsymbols (Bild) weder die Bindung zwischen den beiden C-Atomen noch die Bindung zwischen dem C-Atom und dem O-Atom. Später versuchte er durch seine "graphischen Formeln" die einzelnen Verknüpfungen der Atome untereinander besser darzustellen.

Unabhängig von KEKULÉ hatte COUPER [24] die Fähigkeit der Kohlenstoff-Atome, sich untereinander zu verbinden, postuliert und die entsprechende Arbeit "Über eine neue chemische Theorie" 1858 vor dem Erscheinen KEKULÉS Arbeit angefertigt. Auch COUPER ist mit dem Anspruch aufgetreten, "bis zu den Elementen zurückzugehen und deren gegenseitige Verwandtschaften zu untersuchen" [24].

Im Gegensatz zu KEKULÉ legte COUPER der Symbolschreibweise nicht die Typentheorie zugrunde, sondern ersann eine Beschreibung der Verknüpfung von Atomen mit punktierten Linien bzw. mit Strichen. Da er den Wert 8 für die Masse eines Sauerstoff-Atoms annahm, werden jeweils doppelt so viele Sauerstoff-Atome symbolisiert, wie tatsächlich im Molekül vorhanden sind: "In dem Propylalkohol ist das Verbindungsvermögen des in der Mitte gelegenen Kohlenstoffatoms für den Wasserstoff auf 2 reduziert, weil es mit jedem der beiden anderen Kohlenstoffatome chemisch verbunden ist" [24]. "Diese Formeln Coupers sind die ersten, in denen die Bindung der Atome durch Bindestriche ausgedrückt wird" [20].



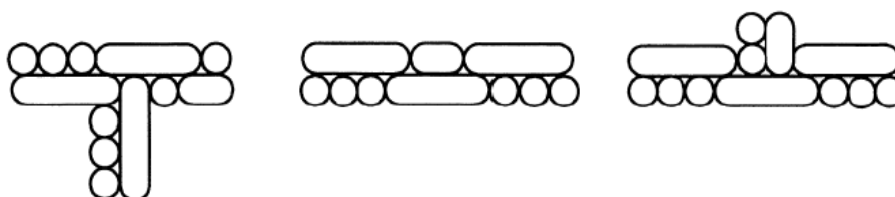
Es ist schwer zu beurteilen, ob COUPER trotz der weitergehend auflösenden Symbole auch entsprechend differenziertere Vorstellungen vom Aufbau eines Moleküls hatte als KEKULÉ.

1860: Lehrbuch der Organischen Chemie [25]

Leider hat KEKULÉ die Grundidee von COUPER zur Formulierung von Symbolen in seinem Lehrbuch nicht übernommen. Er wählte auf der Grundlage der Valenztheorie und dem daraus abgeleiteten "empirischen Gesetz der paaren Atomzahlen" sogenannte "graphische Formeln", beispielsweise zum Essigsäure-Molekül:



„Man kann sich die Aneinanderlagerung der Atome durch eine graphische Darstellung versinnlichen, indem man die Basicität der Atome durch verschiedene Größen derselben darstellt. Ein Größenunterschied, der also nicht etwa Verschiedenheit der wirklichen Größe der Atome ausdrücken soll, der vielmehr nur die Anzahl der chemischen Einheiten, welche ein Atom repräsentiert, also die Anzahl der Wasserstoffatome, denen es äquivalent ist, darstellt". KEKULÉ hielt seine Darstellungen zwar für "ohne weitere Bemerkung verständlich", allerdings ging diese Symbolschreibweise weit hinter die differenzierten Vorstellungen zurück, die er von Molekülstrukturen besaß. "Die Atomsymbole berührten sich nicht nur an Stellen, wo eine chemische Bindung angenommen wurde, sondern auch an anderen Stellen (in der Horizontalen)" [15]. Dadurch formulierte KEKULÉ noch 1866 zwei "Isomere", die sich später als ein und dasselbe Isopropanol-Molekül herausstellten (Nr. 28 und 30):



“28. Methyl-Aethylalkohol

29. Aceton

30. Acetonalkohol“ [25]

Zudem "ließen sich nicht alle bekannten Verbindungen formulieren, geschweige unbekannte Strukturen wie sekundäre und tertiäre Alkohole voraussagen" [15]. Beispielsweise gehörten für KEKULÉ die beiden bekannten Dichlorethane "zu den merkwürdigsten Beispielen noch ungeklärter Isomerie".

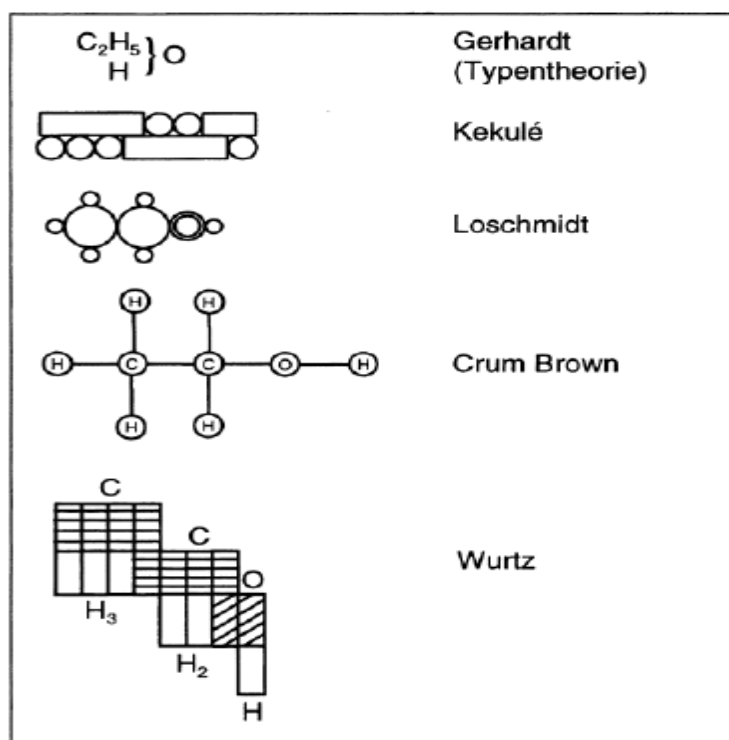


Abb. 20.10: Verschiedene Struktursymbole für das Ethanol-Molekül im Jahr 1860 [26]

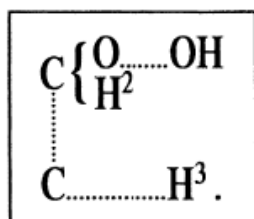


Abb. 20.11: Das Struktursymbol für das Ethanol-Molekül von COUPER [24]

Die graphischen Darstellungen KEKULÉS sind ein Beispiel dafür, wie bestimmte Symbole das Strukturdenken auch hemmen und entsprechende Fortschritte verhindern können, "welchen Einfluss die Wahl der Formelzeichen auf die Entwicklung der theoretischen Ideen haben kann" [15]. In diesem Punkt war die Wahl der Symbole von COUPER (1858), von LOSCHMIDT (1861) oder von CRUM BROWN (1864) geschickter – wenn auch ihre Symbole keine räumlichen Vorstellungen ausdrückten. Diesbezügliche Vergleiche dieser Symbole sollen aus Platzgründen nicht erfolgen, Zeichnungen dieser und weiterer Symbole hinsichtlich der Struktur des Ethanol-Moleküls sind den Abbildungen 20.10 und 20.11 zu entnehmen.

Trotz der graphischen Symbole war sich allerdings KEKULÉ vollkommen darüber im klaren, "dass man die Stellung der Atome im Raum nicht auf der Ebene des Papiers durch neben-

einander gesetzte Buchstaben darstellen kann, dass man vielmehr dazu mindestens einer perspektivischen Zeichnung oder eines Modells bedarf". Für ihn war es gedanklich auch nicht möglich, "dass man durch das Studium der Metamorphosen die Lagerung der Atome ermitteln kann", und er wies den Wissenschaften die Aufgabe zu, "durch vergleichendes Studium der physikalischen Eigenschaften" an unzerstörten Substanzen deren Struktur aufzuklären. Viele Strukturaufklärungsmethoden arbeiten heute tatsächlich auf der Grundlage dieser Idee.

Aus denselben Gründen wie KEKULÉ verneint auch BUTLEROW "gegenwärtig die Möglichkeit, über die Lage der Atome im Inneren des Molecüls Rechenschaft zu geben" [27], führt aber trotzdem den Begriff der *chemischen Struktur* ein: "Von der Annahme ausgehend, dass einem jeden chemischen Atome nur eine bestimmte und beschränkte Menge der chemischen Kraft (Affinität), mit welcher es an der Bildung eines Körpers Theil nimmt, innewohnt, möchte ich diesen chemischen Zusammenhang, oder die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in einem zusammengesetzten Körper, mit dem Namen der chemischen Structur bezeichnen" [27].

Dieser Sachverhalt wird nach heutiger Terminologie als "Konstitution" benannt – von der Gesamtheit der Strukturbeziehungen stellt die Konstitution, so wie BUTLEROW sie verstand, natürlich nur einen Teilaspekt der räumlichen Strukturen dar. Erste entsprechende Struktursymbole konnten auch nur diesen Teilaspekt wiedergeben: "Werden wir nun, soweit es möglich, die chemische Structur der Körper zu bestimmen suchen, und gelingt uns dieselbe in unseren Formeln auszudrücken, so werden diese Formeln in einem gewissen, obgleich noch unvollständigen Grade, wirklich-rationelle Formeln sein. Die Zeit und die Erfahrung werden uns am besten lehren, wie die neuen die chemische Structur ausdrückenden Formeln gestaltet werden müssen" [27]. Es sollte nur vier Jahre dauern, bis KEKULÉ solche Struktursymbole für das Benzol-Molekül als den Wünschen BUTLEROW's entsprechende "wirklich-rationelle Formeln" veröffentlichte.

1866: "Untersuchungen über aromatische Verbindungen" [28]

Aufgrund der experimentellen Befunde, die unter anderem seit LIEBIG und WÖHLER (1832) vorlagen und zum Postulat des Benzoyl-Radikals führten [10], spricht KEKULÉ zunächst von einem in allen aromatischen Verbindungen "enthaltenen gemeinschaftlichen Kern, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht". Gemäß einer Forderung, "die Betrachtung auf die Constitution der Radicale selbst auszudehnen" [19] und mit Hilfe der valenztheoretischen Ansichten erläutert er dann seine Vorstellungen vom Aufbau des Benzol-Moleküls.

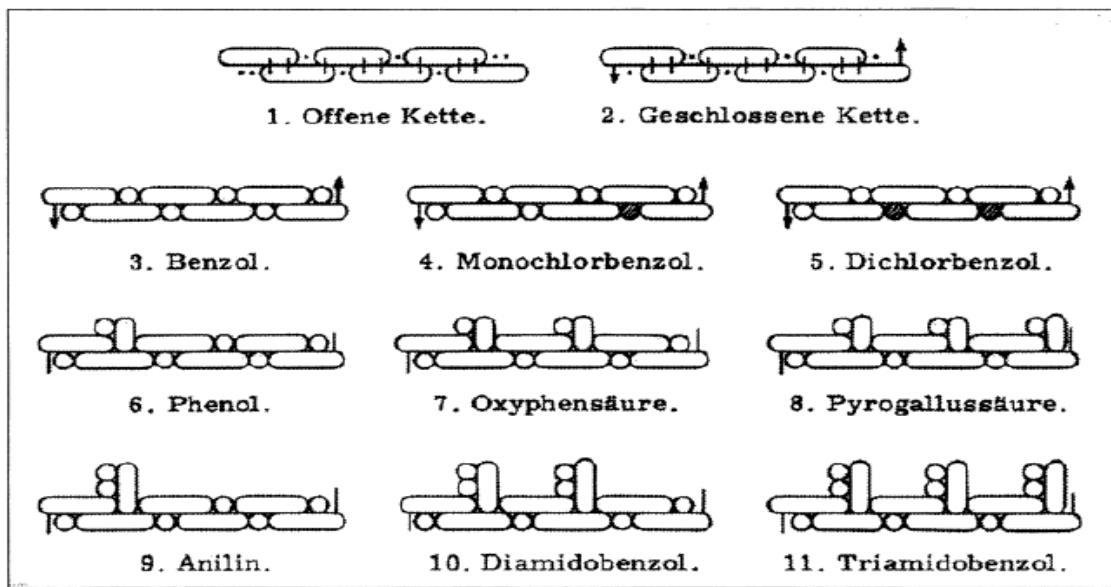
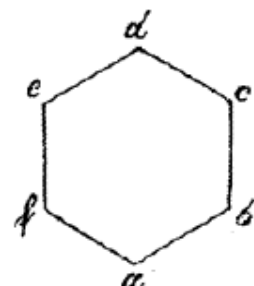


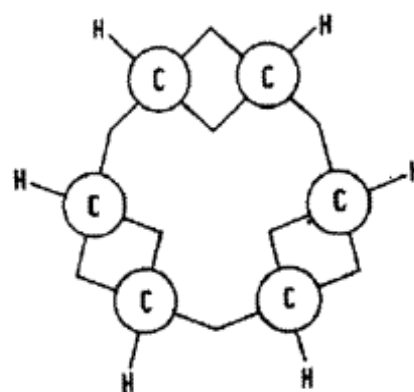
Abb. 20.12: Graphische Formeln aromatischer Verbindungen nach KÉKULÉ [28]

"Man kann nun weiter annehmen, dass sich mehrere Kohlenstoffatome so aneinanderreihen, dass sie sich stets durch zwei Verwandtschaftseinheiten binden, man kann ferner annehmen, die Bindung erfolge abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verwandtschaftseinheiten. Macht man dann die weitere Annahme, die zwei Kohlenstoffatome, welche die Kette schließen, seien untereinander durch je eine Verwandtschaftseinheit gebunden, so hat man eine geschlossene Kette (einen symmetrischen Ring), die noch sechs freie Verwandtschaftseinheiten enthält". Die „offene und die geschlossene Kette“ einschließlich der „Verwandtschaftseinheiten“ stellt KÉKULÉ zusammen mit den Symbolen vieler anderer Benzolderivate in Form „graphischer Formeln“ oder sogenannter „Wurstformeln“ dar (vgl. Abb. 20.12).

Auf die Frage, inwieweit "die sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwertig sind", antwortete KÉKULÉ: "Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sind untereinander in völlig symmetrischer Weise verbunden, man kann also annehmen, sie bilden einen völlig symmetrischen Ring; die sechs Wasserstoffatome sind dann nicht nur in Bezug auf den Kohlenstoff völlig symmetrisch gestellt, sondern sie nehmen auch im Atomsystem (Molekül) völlig analoge Plätze ein; sie sind also gleichwertig. Man könnte das Benzol durch ein Sechseck darstellen, dessen sechs Ecken durch Wasserstoffatome gebildet sind" (Bild). Vom regulären Sechseck war KÉKULÉ deshalb überzeugt, weil ihm Substitutionsprodukte bereits bekannt waren.



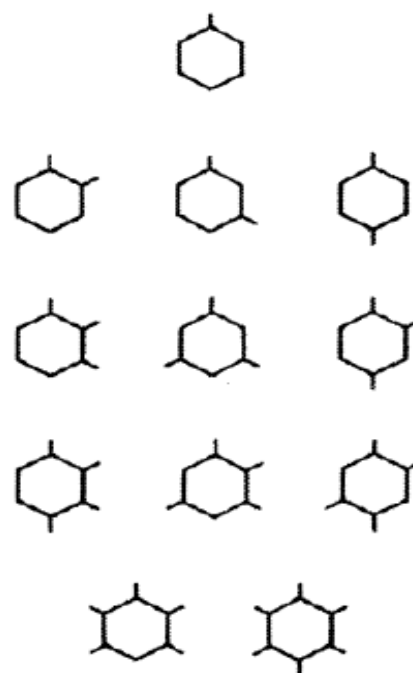
In seinem Lehrbuch zur organischen Chemie [25] veranschaulicht KEKULÉ den Aufbau des Benzol-Moleküls durch ein weiteres Symbol: "Die Ansicht über die Constitution der aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden, geschlossenen Kette wird vielleicht noch deutlicher wiedergegeben durch folgende graphische Formel, in welcher die Kohlenstoffatome rund und die vier Verwandtschaftseinheiten jedes Atoms durch vier von ihm auslaufende Linien dargestellt sind".



KEKULÉ war sich deshalb der Gleichwertigkeit der C-C-Bindungen bewusst, da er die möglichen Substitutionsprodukte des Benzols untersucht hatte (vgl. Bild). "Wenn eine Kette von Kohlenstoffatomen sich zum Kreis schließen kann, wenn im Benzol die sechs Kohlenstoffatome gleichmäßig auf einem Kreis angeordnet sind und somit ein regelmäßiges Sechseck bilden, dann ist es ja klar, dass es nur ein Monosubstitutionsprodukt geben kann. Es entsteht immer das gleiche Gebilde, gleichgültig, an welches Kohlenstoffatom der Substituent geheftet wird. Ebenso ist es klar, dass es nur drei Disubstitutionsprodukte gibt.

An einem regulären Sechseck kann man zwei benachbarte Ecken besetzen. Man kann eine Ecke dazwischen unbesetzt lassen, man kann zwei Ecken dazwischen frei lassen, d.h. zwei sich diametral gegenüberliegende Stellen besetzen. Auch ein Nichtchemiker kann an dem Sechsecksymbol ableiten, dass es drei Trisubstitutionsprodukte, drei Tetrasubstitutionsprodukte und nur je ein Penta- und Hexasubstitutionsprodukt geben kann, wenn die Substituenten gleich sind. Mit wenig Mühe läßt sich auch die Zahl der Derivate mit ungleichen Substituenten ableiten" [11].

Über Bindungsverhältnisse zwischen den C-Atomen konnte KEKULÉ naturgemäß noch keine Auskunft geben, weil sie erst ein halbes Jahrhundert später ausreichend beschrieben wurden. "Kekulé behalf sich bekanntlich in der Weise, dass er zwischen die Kohlenstoffatome abwechselnd einfache und doppelte Bindungen zeichnete. Nach dieser



Formulierung mußte es zwei o-Disubstitutionsprodukte geben, je nachdem, ob die beiden Kohlenstoffatome mit den Substituenten einfach oder doppelt gebunden waren. Zur Behebung dieser Schwierigkeit stellte Kekulé 1872 die bekannte Oszillationstheorie zur Diskussion, wonach ein äußerst rasches Umklappen der Doppelbindungen bzw. ein Hin- und Herschwingen der Atome um eine Gleichgewichtslage stattfinden solle" [11].

Anlässlich einer Tagung im Jahre 1886 wurde die "Karikatur auf die Oszillationstheorie" in den "Heften der Durstigen Chemischen Gesellschaft" [11] in Umlauf gebracht (Bild). Am Schluß des entsprechenden Aufsatzes hieß es ironisch hinsichtlich der Oszillationstheorie: "Die Hypothese, dass ein Molecül, je nach dem Bedürfnis des mit demselben experimentierenden Chemikers, seine Constitution wechseln und auf's Bequemste einzurichten vermag, gehört zu den grossartigsten Errungenschaften des kritisch forschenden menschlichen Geistes; diese Errungenschaft, auf die Benzoltheorie angewandt, erscheint als glänzender Leitstern zukünftiger Forschung" [11].

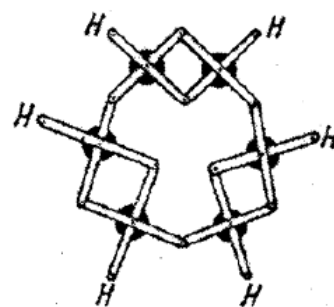


Strukturtheorie. In den Sechseck-Symbolen schlugen sich nun endlich die Strukturvorstellungen KEKULÉS nieder, nachdem die von ihm vorgezogenen "graphischen Formeln" dies nicht vollständig leisteten. Insofern war das Jahr 1866 der Zeitpunkt und der zweite Band seines Lehrbuchs der Ort, den man als Durchbruch der *Strukturtheorie in Vorstellung und in Symbol* festhalten muss. "Der eigentliche umwälzende Schritt lag nicht in der Ringbildung oder der Einführung der Doppelbindung, sondern im Umdenken und Umformulieren eines Formalismus, der 'Typenformel' in eine Struktur! Kekulé empfand plötzlich die Schriftzeichen als Teilchen, die nach vorgegebenen Valenzregeln zusammengesetzt werden konnten" (Sauer mann, Fachhochschule München, unveröffentlichtes Vortragsmanuskript, 1979).

KEKULÉ vergleicht 1883 noch einmal den Informationsgehalt von Typen- und Struktur-symbolen: "Die Typenformeln drücken, wenn kein Kommentar beigelegt wird, *eine größere*

Anzahl von Vorstellungen aus. Die Strukturformeln dagegen sind ganz bestimmte Ausdrücke ganz *bestimmter Vorstellungen* – sie bedürfen keines Kommentars. Sie sind vielmehr für jeden, der die Principien dieser Formelsprache kennt, in allen Details so leicht verständlich, dass es absolut unnöthig ist, die durch sie ausgedrückten Gedanken noch einmal durch Worte wiederzugeben. Sie genügen eben allen Anforderungen, die man an eine chemische Formelsprache stellen kann; denn der Zweck der chemischen Formelsprache ist es, uns in den Stand zu setzen, gleichzeitig auf kleinem Raum eine große Anzahl von Gedanken in unzweideutiger Weise zum Ausdruck zu bringen. Die Strukturformeln sind absolut unzweideutig" [29].

Es bleibt zu berücksichtigen, dass das Sechseck-Symbol der alternierenden Einfach- und Doppelbindungen vielleicht auf CRUM BROWN zurückgeht. KEKULÉ kannte nämlich dessen Arbeit von 1864 [30] und erhielt einen Baukasten aus England: "Zur Veranschaulichung von Crum Browns graphischen Formeln erdachte James Dewar Atommodelle, die Sir Lion Playfair 1866 an Kekulé schickte" [20]. Der Vergleich der Modelle, insbesondere der gewinkelten Valenzstriche bzw. "Valenzstäbchen" [20], lässt die Wahrscheinlichkeit anwachsen, dass KEKULÉ das Struktursymbol im zweiten Band seines Lehrbuchs [25] entworfen hat, nachdem er mit dem zur Verfügung stehenden Baumaterial aus England (siehe Bild) das Modell "seines" Benzol-Moleküls gebaut hat. Dieser Zusammenhang ist wohl nicht nachzuweisen.



Ebenso wenig lässt sich der Traum KEKULÉS in Gent als Indiz dafür heranziehen, dass er bereits schon 1862 die Benzolstruktur ersonnen hatte. KEKULÉ erzählte 1890 [6]: "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 windend 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".

1867: "Über die Constitution des Mesitylens" [31]

Die erwähnten Modelle von DEWAR stellten die zweidimensionalen Verknüpfungen von Atomen in Molekülen dar. Auch die chemischen Symbole von CRUM BROWN und anderen

waren als Verknüpfungen der Atome in der Ebene gedacht und deshalb von KEKULÉ verworfen worden. Ihn störte zudem, "dass man die Linien, welche die Verwandtschaftseinheiten ausdrücken, je nach Bedürfnis willkürlich stellt oder umbiegt".

Wiederum war es KEKULÉ'S Leistung, neue Modelle zur *Anordnung der Atome im Raum* zu erfinden. Ein *Tetraedermode*ll war der entscheidende Vorschlag, nämlich dass "man die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs, statt sie in eine Ebene zu legen, in der Richtung hexaedrischer Achsen so von der Atomkugel auslaufen läßt, dass sie in Tetraederebenen endigen. Dabei werden die Längen der Drähte, welche die Verwandtschaftseinheiten ausdrücken, ebenfalls so gewählt, dass die Abstände der Enden stets gleich groß sind. Ein derartiges Modell gestattet das Binden von 1, 2 und von 3 Verwandtschaftseinheiten; und es leistet, wie mir scheint, Alles, was ein Modell überhaupt zu leisten im Stande ist".

Die Anwendung beschreibt ANSCHÜTZ [20] so: „In seinen Vorlesungen in Bonn verwendete Kekulé sie stets bei der Erläuterung der Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome in den gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, der Isomerie der Paraffine und Paraffinalkohole, des Acetaldehyds mit dem Aethylenoxyd, des Benzols, u.a.m.“.

Damit hatte KEKULÉ das bis heute gültige Kombinationssystem der Atome geschaffen, das die verschiedenen Möglichkeiten zur räumlichen Anordnung von Atomen in Molekülen erklären konnte und viele Probleme mit der Deutung der Isomerie endlich löste. Zudem ist KEKULÉ nicht nur der Erfinder der räumlichen Molekülmodelle, sondern er hat mit dem Tetraedermode

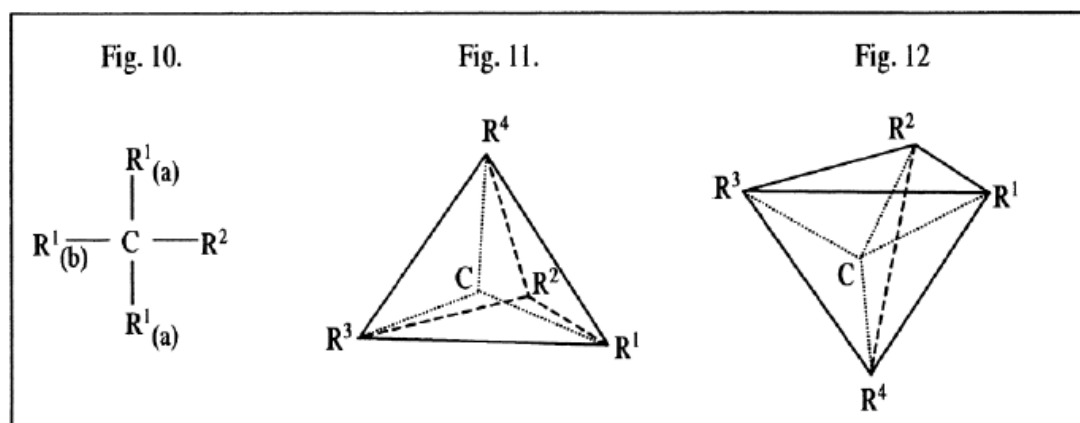


Abb. 20.13: Tetraedermode

VAN T'HOFF entwickelte das Tetraedermodell weiter und fand "verschiedene Tetraeder, welche nicht zur Deckung gebracht werden können, von denen das eine das Spiegelbild des anderen ist. Einzig für den Fall, dass mit einem Kohlenstoffatom vier voneinander verschiedene einwerthige Gruppen verbunden sind, läßt sich ein Fall von Isomerie voraussehen, wie dies die Verschiedenheit der Figuren 11 und 12 beweist" (vgl. Abb. 20.13).

Um die entsprechenden Spiegelbild-Isomeren zu verstehen, empfahl VAN T'HOFF dringend "zur *Erleichterung der Vorstellung* die im ersten Abschnitt beschriebenen Figuren durch Modelle sich zur directen Anschauung zu bringen!" [32]. Er war sich dementsprechend darüber im Klaren, dass zum Erlernen dieses Zusammenhanges räumliche Strukturmodelle unbedingt notwendig sind und nur auf diesem Weg Strukturvorstellungen beim Lernenden erzeugt werden können. Er selbst hatte erste Modelle seines Lehrers KEKULÉ in Vorlesungen erlebt!

So haben KEKULÉ und VAN T'HOFF die Grundlagen geschaffen für viele Modelle und Baukästen, wie sie noch heute in großer Zahl, vielfacher Form und Größe hergestellt werden und in Vorlesungen und Unterricht unterschiedliche Anwendungen für Demonstrationen und Übungen finden. "Dieses Tetraedermodell hat die Entwicklung der Stereochemie ausgelöst. Wir alle sind an ihm zum stereochemischen Denken erzogen worden" [11].

20.3 Chronologische Zusammenfassung

- 1808 Dalton verknüpft den Begriff des Atoms mit dem Elementbegriff, führt die Atommasse ein und stellt die erste Tabelle der Atommassen vor. Es findet noch keine Differenzierung von Atom- und Molekülbegriff statt.
- 1813 Berzelius schlägt die noch heute gültigen Buchstabensymbole für Elemente vor, die allerdings nicht die Bedeutung von Atomen haben, sondern die elementarer Massen. Verbindungssymbole werden als Analyseergebnisse verstanden, die die Massenverhältnisse beteiligter Elemente in Verbindungen repräsentieren.
- 1832 Liebig und Wöhler finden bei chemischen Reaktionen, dass bestimmte Elementgruppen immer wieder in bestimmten Massenverhältnissen auftreten. Sie nennen diese Atomgruppen "Radikale" und sind damit Begründer der Radikaltheorie. Liebig findet eine aktuelle Säuretheorie.
- 1836 Laurent postuliert einen "Kern aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen", der jeweils bei Substitutionsreaktionen erhalten bleibt.

- 1848 Gerhardt klassifiziert organische Verbindungen auf der Grundlage von "Urtypen" und begründet damit die Typentheorie. Es liegen einerseits Strukturvorstellungen vor, andererseits stellen die Symbole einen Zeichenformalismus dar.
- 1854 Kekulé interpretiert den Wasser-Typus auf der Grundlage der Valenztheorie und beschreibt Strukturvorstellungen von der Substitutionsreaktion.
- 1857 Kekulé erfindet den Methan-Typus, interpretiert die Valenz des Kohlenstoffs strukturell als Vierwertigkeit des Kohlenstoff-Atoms und baut damit die Valenzlehre aus. Er unterscheidet den Atom- und Molekülbegriff im heutigen Sinn.
- 1858 Kekulé postuliert aufgrund der Vierbindigkeit des Kohlenstoff-Atoms die Kettenbildung der Kohlenstoff-Atome, auf die Ebene beschränkte Strukturvorstellungen von der Verknüpfung der Atome in einem Molekül sind eindeutig vorhanden.
- 1858 Couper schlägt den "Bindungsstrich" zwischen den Buchstabensymbolen vor und entwickelt damit erste Struktursymbole für Moleküle in der heutigen Form.
- 1860 Kekulé wählt auf der Grundlage der Valenztheorie ebene Zeichnungen für Molekülsymbole („Graphische Formeln“, „Wurstformeln“). Loschmidt, Crum Bown und andere schlagen alternative Formen für Molekülsymbole vor.
- 1861 Butlerow führt den Begriff von der chemischen Struktur im Sinne des Aspekts der Konstitution von Molekülen ein.
- 1865 Kekulé findet die Struktur des Benzol-Moleküls, postuliert auf der Grundlage von Substitutionsreaktionen des Benzols das reguläre Sechseck als zutreffendes Modell für die Molekülstruktur, schlägt entsprechend ringförmige Molekülsymbole vor.
- 1867 Kekulé verbessert alle für die Ebene bestimmten Molekülmodelle, indem er den räumlichen Tetraeder als Modell für das Kohlenstoff-Atom einführt. Er verwendet erstmalig räumliche Modelle für Molekülstrukturen in Vorlesungen.
- 1874 Van t'Hoff ist Hörer in diesen Vorlesungen. Er findet die Spiegelbildisomerie und das Strukturmodell des asymmetrischen Kohlenstoff-Atoms und begründet damit die Stereochemie.

20.4 Chemiedidaktische Relevanz

„Die Chemiker der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts lehnten die Molekülhypothese von Avogadro ab, weil sie sich *nicht vorstellen konnten*, dass die kleinsten Teilchen elementarer Gase, die sie für Atome hielten, weiter teilbar sein sollten – und das, obwohl Avogadro gesagt hatte, dass diese Gasteilchen keine Atome, sondern eben die von ihm als Moleküle bezeichne-

ten Atomkomplexe sind! Wir sollten unseren Mittelstufenschülern nicht ohne weiteres mehr zutrauen, als den Chemikern des vorigen Jahrhunderts” [33].

Das Zitat zeigt zum einen, dass Zeitverzögerungen nicht naturgemäß nur diejenigen sind, mit denen grundlegende neue Erkenntnisse Eingang in den Unterricht finden, sondern dass es bereits Schwierigkeiten der Fachchemiker waren, sich neuen Erkenntnissen und neuen Denkwegen zu öffnen. Zum anderen vertieft es die allgemeine Erkenntnis, dass ”Erfahrungen mit Hilfe vorhandener Vorstellungen organisiert werden” [34] bzw. bei nicht vorhandenen Vorstellungen nicht organisiert werden können. Wie die Chemiker, so müssen auch die Lernenden angemessene Strukturvorstellungen besitzen, um bestimmte Sachverhalte, eben auch chemische Symbole aufnehmen und verstehen zu können. Schüler und Schülerinnen sollten dementsprechend ”Strukturorientierten Chemieunterricht von Anfang an” [35] erfahren, um früh genug grundsätzliche Strukturprinzipien anschaulich erwerben zu können. Sie sollten

- Atom-, Ionen- und Molekülbegriff differenzieren und sachgemäß einsetzen können,
- finite Strukturen (Moleküle) und infinite Strukturen (Gitter) unterscheiden,
- Bindigkeiten von Nichtmetall-Atomen für räumliche Molekülstrukturen verwenden,
- das Prinzip „Kugelpackungen und Lücken“ für die Struktur infiniter Gitter kennen,
- chemische Symbole für Gitter und Moleküle aus den Strukturmodellen ableiten.

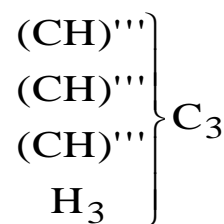
Atom- und Molekülbegriff. Die historische Analyse hat ergeben, dass alle “empirischen Formeln” auf der Grundlage von Elementaranalysen und Massenverhältnissen nicht dazu beigetragen haben, den Aufbau von Molekülen und damit den Sinn der Molekülsymbole zu verstehen. So erscheint es für den Chemieunterricht nicht förderlich zu sein, Lernenden ausgehend von Massenverhältnissen erste chemische Symbole zu vermitteln.

Es hat sich ebenfalls gezeigt, dass für das Chemieverständnis allgemein die sorgfältige Differenzierung des Atom- und Molekülbegriffs erforderlich ist und beispielsweise eine präzise Bezeichnung von Cl-Atomen und Cl₂-Molekülen von großem Vorteil zu sein scheint. Insbesondere hinsichtlich der Substitutionsreaktionen erscheint es notwendig, etwa von dem Ersatz der H-Atome durch Cl-Atome in einem Molekül zu sprechen und nicht – wie historisch geschehen oder im heutigen Laborjargon üblich – mit dem Ersatz des “Wasserstoffs durch das Chlor” zu argumentieren. Sehr leicht mögen sich Lernende – fälschlicherweise – die Stoffe selbst vorstellen und ein völlig falsches Bild von der Substitution aufnehmen. Die Argumentation mit Molekülstrukturen und dem Ersatz eines Atoms durch ein anderes erzeugt konkrete Vorstellungen, die von Lernenden akzeptiert werden – ein strukturorientiertes Vorgehen im Chemieunterricht ist nachzuvollziehen und damit zu verstehen!

Auch der Molbegriff wäre in der Geschichte frühzeitiger verstanden worden, wenn man mit der Angabe einer Stoffmenge beteiligte Atome, Ionen und Moleküle differenziert hätte, wenn die Art der Teilchen angegeben worden wäre, die man gedanklich zählt: 1 Cl₂-Molekül ist aus 2 Cl-Atomen aufgebaut, 1 mol Cl₂-Moleküle kann in 2 mol Cl-Atome zerfallen. Solange man von „1 mol Chlor“ spricht oder noch im heutigen Laborjargon solch zweideutige Angaben macht, ahnt nur der Experte aus dem Zusammenhang, welche Molare Masse zu verwenden ist – der Lernende versteht es nicht. Aus diesen Gründen hat die IUPAC den Molbegriff schließlich strukturorientiert definiert: „Ein Mol ist die Stoffmenge einer Stoffportion, die ebenso viele Teilchen enthält wie 12 g Kohlenstoff, der ausschließlich aus C-12 Isotopen besteht. Die Teilchen der betrachteten Stoffportion sind näher zu charakterisieren, es kann sich um Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen und andere Teilchen handeln“ [36].

Struktursymbole. KEKULÉ kommentiert einen weiteren wichtigen Gedanken:

”In seiner bei Eröffnung des neuen chemischen Laboratoriums in Leipzig am 16. Nov. 1868 gehaltenen Vortrag verkündigte Kolbe: 'Bei weiterem Nachdenken über diesen Gegenstand sei ihm klar geworden, dass das Benzol ebenfalls zu den Polycarbolon gehört. Es sei zu betrachten als Trimethin-



Trimethan, und die Formel (siehe Bild) sei der rationelle Ausdruck seiner Constitution'. Man sieht direct dass die ganze Betrachtung auf den Grundgedanken der Typentheorie beruht. Das Benzol leitet sich ab von dem Typus Methan, und zwar von einem verdreifachten Methan, also von einem multiplen Typus. 'Es ist Trimethan, in welchem das dreierwerthige Methin dreimal als Substitut für je drei Wasserstoffatome eingetreten ist' ” [29].

Auch hier ist zu erkennen, dass noch drei Jahre nach Veröffentlichung des Ringsymbols für das Benzol-Molekül und fast zehn Jahre nach Einführung der Strukturtheorie neue Sachverhalte mit ”vorhandenen Vorstellungen organisiert” wurden – aufgrund der Typentheorie! Des weiteren kommt durch die Bemerkungen KEKULÉS zum Ausdruck, was vielfach festgestellt worden ist: Liegen ”Typenformeln” oder andere undifferenzierte Symbole zugrunde, so können sich bei jedem Experten verschiedene Vorstellungen vom Aufbau der entsprechenden Stoffe ausbilden. KEKULÉ zeigt, dass aufgrund des Benzolsymbols von KOLBE acht isomere Benzol-Moleküle denkbar sind und stellt fest: ”Kolbe's Formeln sind *Symbole für die Vorstellung, die sich Kolbe von der Constitution der Verbindungen gebildet hat....* Die Typenformeln des Benzol's leiden an gewissen Mängeln. Sie sind an sich unbestimmt; sie drücken also, wenn kein Commentar beigefügt wird, *eine große Zahl von Vorstellungen aus*” [29].

Erst die Betrachtung – besser noch – die aktive Arbeit mit räumlichen Modellen zur Struktur der Substanzen und die Ableitung von Struktursymbolen aus den Raummodellen lässt das Entstehen gleichartiger Vorstellungen zu: "Die Strukturformeln dagegen sind ganz bestimmte Ausdrücke ganz bestimmter Vorstellungen. Sie bedürfen keines Commentars. Sie genügen eben allen Anforderungen, die man an eine chemische Formelsprache stellen kann" [29].

Auch aus der Geschichte der Chemie heraus lassen sich somit fachdidaktische Forderungen begründen, zunächst die Struktur der Materie zu unterrichten, ehe darauf aufbauend chemische Symbole und Formeln abgeleitet werden [37]. Mit diesem Vorgehen bleiben nicht unterschiedlichste Vorstellungen bestehen, wie sie oftmals von den Schülern mit in den Unterricht gebracht werden oder sich im Unterricht zufällig entwickeln, sondern es werden – wie KEKULÉ betont – etwa gleichartige Strukturvorstellungen bei Lernenden erzeugt, auf deren Grundlage sich für alle Lernenden neue Erfahrungen in gleichem Maße organisieren lassen.

Konzept der Bindungsgrade. KEKULÉ hatte im Jahr 1872 die Oszillationstheorie ins Leben gerufen und damit den andauernden, blitzartigen Wechsel von Einfach- und Doppelbindung im Benzol-Molekül vorgeschlagen [38]. Er forderte allerdings, dass "die Atome stets zu einer mittleren Gleichgewichtslage zurückkehren" und war sich bewusst darüber, dass "die sechs verwendbaren Verwandtschaften auf die sechs Kohlenstoffatome gleichmäßig vertheilt und sie zudem gleichwerthig seien" [38].

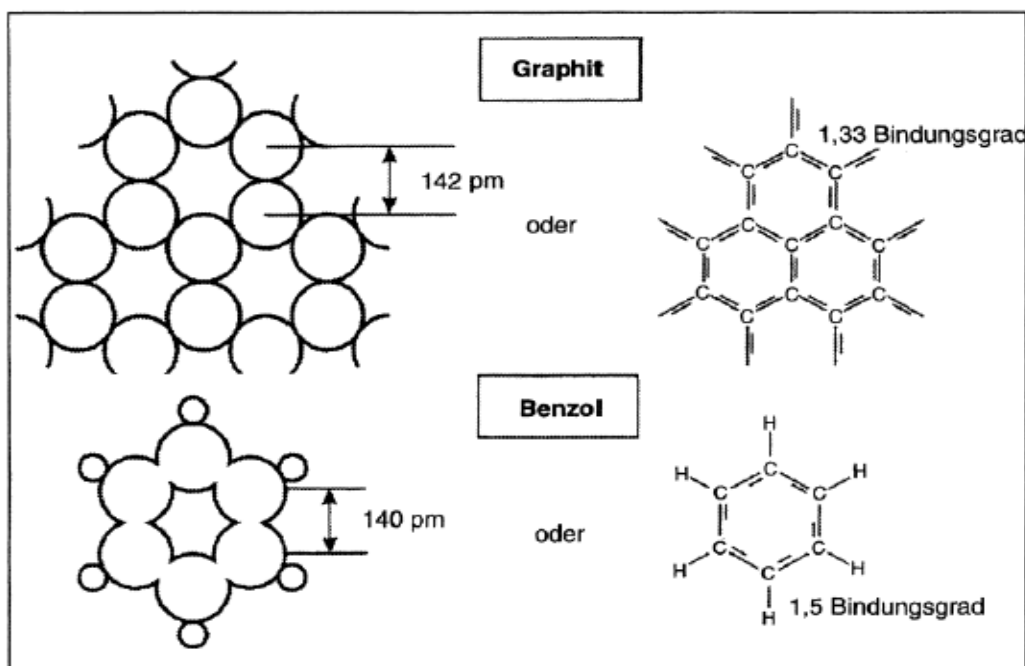


Abb. 20.14: Bindungsgrade der C-Atome im Graphitgitter und im Benzol-Molekül [37]

Heute wird die “Gleichwertigkeit” der C-Atome aufgrund differenzierter Atommodelle durch die Delokalisation von sechs Außenelektronen der sechs C-Atome im ringförmigen Molekül erklärt. Eine hinreichende Interpretation lässt sich allerdings auch auf der Grundlage der Daltonschen Atomvorstellung und der Vorstellung von den üblichen Bindigkeiten der Nichtmetall-Atome finden. Definiert man den Bindungsgrad 1 für eine Einfachbindung und den Bindungsgrad 2 für die Doppelbindung, so kann man die C-C-Bindungen im Benzol-Molekül auch mit dem Bindungsgrad 1,5 beschreiben (vgl. Abb. 20.14). Wäre KEKULÉ auf dieses Bindungsmodell gestoßen, dann hätte es kein “Benzolproblem” und keine “Oszillationstheorie” gegeben!

Wenn KEKULÉ den Bindungsgrad 1,5 auch nicht definitiv gefunden hat, so hat er ihn aber geahnt, indem er “über die Form der intramolekularen Atombewegungen” nachdachte und postulierte: “Die Werthigkeit ist die relative Anzahl der Stöße, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt” [38]. Die Forderung, dass dabei die “Atome stets zu einer mittleren Gleichgewichtslage zurückkehren” und “das Mittel aller Stöße eines Kohlenstoffatoms” [38] zu beachten ist, führt KEKULÉ indirekt zum Bindungszustand zweier C-Atome zwischen der Einfach- und der Doppelbindung, er hätte nur noch die Zahl 1,5 für diese Bindungsverhältnisse vorzuschlagen brauchen. “Ich kann mir vorstellen, warum Kekulé mit den gebrochenen Bindungsgraden gezögert hat. Es waren ja gerade die Strukturformeln mit den ganzen Bindungsgraden erfolgreich im Vormarsch und haben schon den Zeitgenossen Chemikern genügend Schwierigkeiten bereitet. Sicher hätten seine Kollegen nicht mitgespielt. Das sieht man daran, dass auch heute noch sich die Lehrer mit Händen und Füßen wehren” (Einschätzung meines Kollegen Dieter Sauermann).

Um Lernenden die historische Oszillationstheorie zu ersparen, kann spätestens zur Veranschaulichung der Benzolstruktur die Modellvorstellung von Bindefähigkeiten und gebrochenen Bindungsgraden [37] eingeführt werden, wenn sie nicht lange für die Strukturen aller Moleküle von Anfang an verwendet worden ist. Damit ist es leicht möglich, die planare und regelmäßige Struktur des Benzol-Moleküls zu vermitteln, ohne differenzierte Atommodelle und die Vorstellung von “delokalisierten Elektronen” zu verwenden, ohne den schwierigen Begriff der Mesomerie einzuführen. Es ist ebenfalls möglich, die Struktur des Graphitgitters von der des Benzol-Moleküls abzugrenzen (vgl. Abb. 20.14), oder auch Strukturen vieler Ionen, etwa des Carbonat-, Sulfat- oder Phosphat-Ions sachlich korrekt anschaulich zu machen – ohne den Begriff des Elektrons oder gar des delokalisierten Elektrons zu verwenden [37] !

Literatur

- [1] Capelle, W.: Die Vorsokratiker. Stuttgart 1968 (Kröner)
- [2] Walter, W.: Chemische Symbole in der Vergangenheit und Gegenwart. CU 13 (1982), H.2, 5
- [3] Strube, W.: Der historische Weg der Chemie. Bände 1 und 2, Leipzig 1976
- [4] Dalton, J.: Über die Absorption der Gasarten durch Wasser und andere Flüssigkeiten (1803). A new System of Chemical Philosophy (1808). In: Ostwalds Klassiker Nr. 3, Leipzig 1889
- [5] Priesner, C.: Zur Entwicklung der Atom- und Moleküldefinition in der Chemie im 19. Jahrhundert. In: SCHÖNBECK, Ch.: Atomvorstellungen im 19. Jahrhundert, Paderborn 1982
- [6] Bugge, G.: Das Buch der Grossen Chemiker. Bände 1 und 2. Weinheim 1955
- [7] Berzelius, J.J.: Über die Zusammensetzung der Weinsäure und Traubensäure, über das Atomgewicht des Bleioxyds, nebst allgemeinen Bemerkungen über solche Körper, die gleiche Zusammensetzung, aber ungleiche Eigenschaften besitzen. Pogg. Annalen 19 (1830), 305
- [8] Reschke, T.: Berzelius und Liebig. Ihre Briefe von 1831-1845. Göttingen 1978
- [9] Ströker, E.: Denkwege der Chemie, Elemente ihrer Wissenschaftstheorie. München 1967
- [10] Liebig, J., Wöhler, F.: Untersuchungen über das Radikal der Benzoessäure. Ann.Chem.Pharm. 3 (1832), 249
- [11] Witzinger-Aust, R.: August Kekulé, Leben und Werk. Weinheim 1966 (GDCh)
- [12] Liebig, J.: Über Laurents Theorie der organischen Verbindungen. Ann.Chem.Pharm. 25 (1838)
- [13] Liebig, J.: Über die Constitution der organischen Säuren. Ann.Chem.Pharm. 26 (1838), 113
- [14] Liebig, J.: Über die Producte der Oxydation des Alkohols. Ann.Chem.Pharm. 14 (1835), 133
- [15] Weissbach, H.: Strukturdenken in der organischen Chemie. Berlin 1971
- [16] Wikipedia: Kekulé und van t'Hoff
- [17] Kekulé, A.: Notiz über eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren. Ann.Chem.Pharm. 90 (1854), 309
- [18] Kekulé, A.: Über die Constitution des Knallquecksilbers. Ann.Chem.Pharm. 101 (1857), 200, Ann.Chem.Pharm. 105 (1858), 279
- [19] Kekulé, A.: Über die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs. Ann.Chem.Pharm. 106 (1858), 129
- [20] Anschütz, R.: August Kekulé, Band I, Leben und Wirken. Berlin 1929
- [21] Kekulé, A.: Über die gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale. Ann.Chem.Pharm. 104 (1857), 129
- [22] Anschütz, R.: Organische Chemie von August Kekulé. Mitschrift der Vorlesung vom Wintersemester 1857/58, vorhanden im Inst. für Org. Chemie der TH Darmstadt
- [23] Kekulé, A.: Über die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs (1858), Untersuchungen über aromatische Verbindungen (1866). In: OSTWALDS Klassiker Nr. 145, Leipzig 1904
- [24] Couper, A.S.: Über eine neue chemische Theorie (1858). In: OSTWALDS Klassiker Nr. 183, Leipzig 1911
- [25] Kekulé, A.: Lehrbuch der Organischen Chemie. Bände 1,2 u. 3. Erlangen 1860, 1866
- [26] Hammer, H.O.: Mannigfaltig der Formeltypen in der Chemie. CU 13 (1982), 44
- [27] Butlerow, A.: Einiges über die chemische Structur der Körper. Zeitschr.f.Chem. 4 (1861), 549
- [28] Kekulé, A.: Untersuchungen über aromatische Verbindungen. Ann.Chem.Pharm. 137 (1866)
- [29] Kekulé, A.: Cassirte Kapitel aus der Abhandlung: Über die Carboxytartronsäure und die Constitution des Benzols (1883). Faksimile-Druck des Verlags Chemie. Weinheim 1965
- [30] Crum Brown, A.: On the Theorie of Isometric Compounds. Trans.Roy.Soc. Edingburgh 23 (1864) III, 707
- [31] Kekulé, A.: Über die Constitution des Mesitylens. Zeitschr. f. Chem. 10 (1867), 214
- [32] van t'Hoff, H.: La chimie dans l'espace (1874). Übersetzung von Herrmann, F.: Die Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig 1877 (Vieweg)
- [33] Weninger, J.: Zur Einführung der Atomhypothese und ihre Verifikation. MNU 17 (1964), 368
- [34] Ausubel, D. P.: Psychologie des Unterrichts. Weinheim 1974 (Beltz)
- [35] Grosser, Ch.G.: Strukturorientierter Chemieunterricht von Anfang an. NiU P/C 33 (1985), H.5

- [36] Dörrenbächer, A.: IUPAC-Regeln und DIN-Normen im Chemieunterricht. Köln 1995 (Aulis)
- [37] Sauermann, D., Barke, H.-D.: Chemie für Quereinsteiger. Band 1: Strukturchemie und Teilchensystematik. Münster 1997 (Schöningh)
- [38] Kekulé, A.: Über einige Condensationsproducte des Aldehyds. Ann.Chem.Pharm. 162 (1872)