

Bemerkungen zu Loschmidts Benzolformel

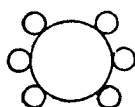
Edgar Heilbronner und Klaus Hafner

Kekulé – zu Unrecht des Plagiats bezichtigt

Vermutlich findet sich in irgendeiner Klosterkapelle der Steiermark jenes Votivfenster, welches einer der Autoren, frei aus dem Gedächtnis, in Abbildung 1 nachgezeichnet hat. Es zeigt Josef Loschmidt, der Christophorus-gleich den kleinen Friedrich August Kekulé zum Ufer der Erkenntnis trägt. Die Darstellung beruht auf einer alpenländischen Legende, derzufolge Loschmidt die cyclische Verkettung der sechs Kohlenstoffatome im Benzol-Molekül 1 bereits 1861 – und somit fünf Jahre vor Kekulé – in seiner Formel 2 (sie trägt im Original [1, 2] die Nummer 185) vorweggenommen hat (vergleiche die Veröffentlichungen [3] bis [9]).



1



2

(Formel 2 und alle folgenden Formeln Loschmidts wurden direkt aus seiner Originalarbeit [1] reproduziert.)

Zu diesem Prioritätsanspruch ist schon früh und verschiedentlich von berufener Seite Stellung genommen worden (z. B. in [10], [11] oder [12]), vor allem in der ausgezeichneten und akribisch recherchierten Richtigstellung von Schiemenz [13], die eine vollständige Liste der bis 1994 veröffentlichten Arbeiten zum Thema enthält. Trotzdem scheint es nützlich, die wesentlichsten von Schiemenz erwähnten Punkte ad usum delphini zusammenzufassen und ihnen einige zusätzliche Bemerkungen anzufügen, in denen vornehmlich Loschmidt selbst zu Wort kommen soll, was in den Publikationen [3] bis [9] nur sehr ungenügend und zum Teil irreführend der Fall ist. Andererseits wird es notwendig sein, ex-



Abb. 1. Skizze des Votivfensters mit J. Loschmidt als Christophorus, A. Kekulé über den Fluß des Unwissens geleitend.

plizit auf das hinzuweisen, was Loschmidt in seiner Schrift *nicht* gesagt hat, weil dies in Betracht seiner stets klar und unmißverständlich formulierten Annahmen und Folgerungen von einiger Bedeutung ist.

Zur Bedeutung von Loschmidts Konstitutions-Formeln

Im Jahre 1758 veröffentlichte Rudger Bösković (1711–1767) [14] sein Werk *Philosophiae naturalis theoria, redacta ad unicam legem virium in natura existentium* [15], das weitgehend durch die Arbeiten von Newton und Leibniz beeinflusst ist. Es enthält den, seiner Zeit weit vorauseilenden Vorschlag, den Ab-

stand zwischen zwei Atomen auf das Vorliegen eines distanzabhängigen Kraftgesetzes zurückzuführen. Bösković nimmt an, daß zwischen zwei punktförmig gedachten Atomen A und B Kräfte $F(R)$ auftreten, die vom zwischenatomaren Abstand R so abhängen, wie dies in der seinem Werk entnommenen Abbildung 2 dargestellt ist. Entgegen unserer heutigen Vorzeichen-Definition entspricht $F(R) > 0$ einer anziehenden, $F(R) < 0$ einer abstoßenden Kraft. Daraus ergibt sich, daß Nullstellen $F(R_e) = 0$ mit $dF/dR > 0$ einem stabilen Gleichgewichtsabstand R_e des Systems AB entsprechen. Diese revolutionäre Betrachtungsweise, in der erstmals das Vorliegen einer definierten, wenn auch in ihrem Verhalten unrealistischen Potentialfunktion $V(R)$ angenommen wird, – allerdings in der Form $F(R) = +dV(R)/dR$ – hatte nachweislich einen großen Einfluß auf spätere Arbeiten von Priestley, Davy, Faraday und Lord Kelvin, die alle Bösković explizit zitieren [16]. Die in Abbildung 2 dargestellte Funktion ist der Vorläufer des Morse-Potentials und analoger Potentiale für kovalente Bindungen, dem aus Coulomb- und Bornschem Abstoßungs-Potential zusammengesetzten Potential zwischen zwei Ionen, sowie – cum grano salis – des van-der-Waals- oder des Lennard-Jones-Potentials zwischen zwei Molekülen.

Im Jahre 1861 veröffentlichte Loschmidt im Selbstverlag seine „*Chemische Studien I*“ [1] (denen allerdings nie ein zweiter Teil folgte). Obschon ihm die *Philosophiae naturalis theoria* vermutlich nicht bekannt war, legt er seinen Formeln zunächst die genau gleichen Annahmen wie Bösković zugrunde. Er nimmt an, daß „... die Atome nur per distans durch Anziehungs- und Abstossungskräfte auf einander wirken“ und somit das Atom der Mittelpunkt einer Kugel ist „deren Volumen, mit

Ausnahme eines verschwindend kleinen Theiles im Centrum, bloß die Wirkungssphäre der Anziehungs- und Abstossungskräfte des Atoms bezeichnet“ [2, (1)]. (Hier und in der Folge bezeichnet [2, (x)] ein Zitat welches sich auf der Seite x des leichter zugänglichen Nachdrucks [2] von Loschmidts Originalarbeit befindet. Hingegen entsprechen die Zitate der von Loschmidt in [1] verwendeten, damals üblichen Schreibweise.) Kommt es zur Bildung einer Bindung zwischen zwei punktförmigen Atomen A und B, so ziehen sich die beiden so lange an, bis sich ihre Wirkungssphären berühren, d. h. daß sich bei diesem Abstand R_{AB} Anziehungs- und Abstossungskräfte aufheben. In heutiger Terminologie bedeutet dies, daß Loschmidt jedem der Atome A und B einen Bindungsradius r_A bzw. r_B zurechnet, deren Summe den Bindungsabstand $R_{AB} = r_A + r_B$ ergibt. Obschon Loschmidt aus offensichtlichen Gründen 1861 auf grobe, qualitative Schätzungen der relativen Größe dieser Bindungsradien angewiesen war (siehe die detaillierten Angaben in [13]), und schon gar nichts über deren absolute Größe aussagen konnte, hat er damit eine grundlegende Betrachtungsweise vorweggenommen, die erst 1927 durch die Einführung der Ionenradien durch Viktor Goldschmidt [17] und der kovalenten Radien durch Linus Pauling [18] ihre volle Bedeutung für die Chemie erlangte.

Die Bildung eines Moleküls hat man sich also nach Loschmidt so vorzustellen, daß sich die räumlichen „Wirkungssphären“ der an einer Bindung teilhabenden Atome A und B berühren, und die Kontaktpunkte somit die Bindung charakterisieren. Eine, durch den Kontaktpunkt gehende, die Zentren von A und B verknüpfende Verbindungsgerade entspräche demnach heute dem für die Bindung verwendeten Strich. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß Loschmidt die relative räumliche Anordnung aneinander gebundener Wirkungssphären – abgesehen von ihrer direkten Berührung – offen läßt, und demzufolge das, was wir heute unter Konfiguration und Konformation verstehen, bei seinen Betrachtungen keine Rolle spielt – dazu später mehr.

Die in Loschmidts Schrift abgebildeten Formeln sind nun die Projektionen dieser dreidimensionalen Formeln auf eine Ebene, in der sich diese Projektionen der Wirkungssphären als Kreise präsentieren. Obschon dies nicht explizit erwähnt ist, denkt man sich offensichtlich die räumlichen Formeln zuerst topologisch verformt, bis die Zentren der Wir-

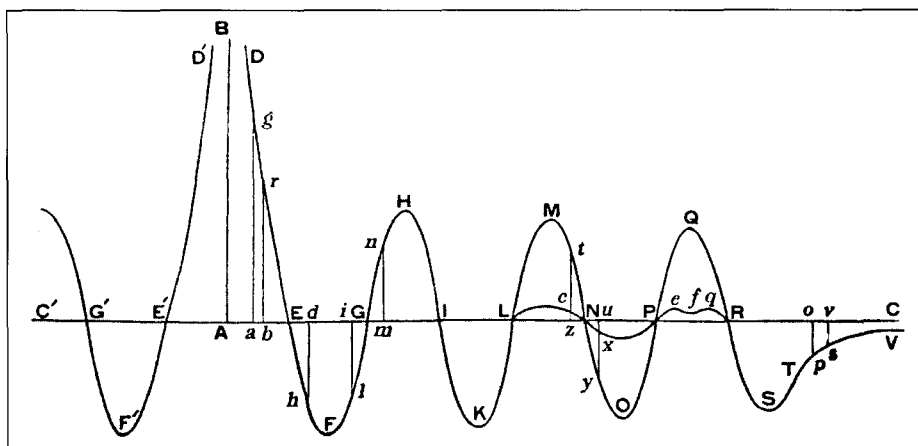
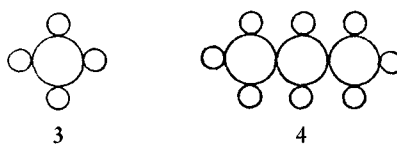
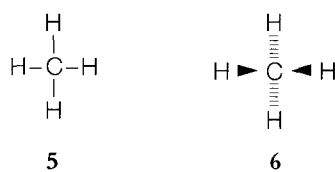


Abb. 2. Abhängigkeit der zwischen zwei Atomen auftretenden Kraft vom interatomaren Abstand, nach Bösković [15].

kungssphären coplanar sind, damit sich ihre Projektions-Kreise in der Zeichenebene nicht überlappen (siehe Abbildung 3, S. 36). Um allfälligen Mißverständnissen vorzubeugen, sei hier explizit darauf hingewiesen, daß dieses Schema nicht der Arbeit Loschmidts entstammt). Auf die von Loschmidt angestrebte Betrachtungsweise hat dies keinen Einfluß, da er ausschließlich an der „Konstitution“, d. h. dem topologischen Zusammenhang seiner Formeln interessiert ist. So sagen beispielsweise die Projektions-Formeln 3 des Methans oder 4 des „Propylwasserstoffs“, d. h. des Propans, nichts über die ursprüngliche, räumliche Anordnung der Atome aus, sondern nur über deren Topographie. (Es ist eine allgemein gebräuchliche Unsitte, das Wort „Topologie“ – das eigentlich einen Zweig der Mathematik bedeutet – als Bezeichnung für den Konnex zwischen den gebundenen Atomen, d. h. für die Topographie des Moleküls zu verwenden.)



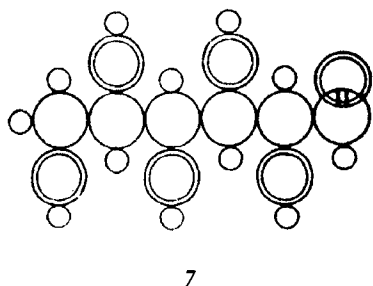
In diesem Sinne entspricht die Formel 3 unserer üblichen ebenen Strichformel 5, solange man sie nicht entsprechend der Fischer-Konvention 6 räumlich deutet.



Man kann also aus der ebenen Formel 3 keinerlei Rückschlüsse auf die ursprüngliche räumliche Anordnung der vier Wasserstoffatome auf der Wirkungssphäre des Kohlenstoffatoms ziehen. Dies ist bemerkenswert, weil bereits 1808 William Hyde Wollaston (1766–1828) über die Anordnung von vier gleichen Atomen, die an ein zentrales Atom gebunden sind, schrieb [19] (wir zitieren die Übersetzung von W. Ostwald [20]), daß „ein stabiles Gleichgewicht eintreten [kann], wenn die vier Atome sich an den Ecken der vier gleichseitigen Dreiecke anordnen, welche ein reguläres Tetraeder bilden“. Wollaston stützt sich dabei auf ein Postulat Daltons [21], demzufolge sich verschiedenartige Atome anziehen, während sich gleichartige Atome abstoßen und somit in einem Molekül Plätze einnehmen, welche diese Abstoßung minimieren. Allerdings zieht Dalton nur Moleküle mit einer ebenen Anordnung von Atomen in Betracht.

Die Tatsache, daß Loschmidts „Constitutions-Formeln“ nur die Topographie der Moleküle, eben ihre Konstitution, widerspiegeln sollen, nicht aber die ihnen zugrunde liegenden dreidimensionalen Strukturen, wird durch eine erhellende Bemerkung Loschmidts bestätigt. Beginnend 1815 untersuchte Jean-Baptiste Biot (1774–1862) die Drehung der Ebene des polarisierten Lichts durch Lösungen organischer Verbindungen, zum Beispiel des Camphers, des Terpentins oder der Weinsäure [22], die später in Pasteurs Arbeiten eine zentrale Rolle spielen wird. Er entdeckte so auch die optische Aktivität der Glucose, von der er – wie von Loschmidt zitiert – annimmt, sie sei bedingt durch eine

räumliche, schraubenförmige Anordnung der konstituierenden Atome. Mit Bezug auf die räumliche Formel des „Mannitzuckers“ (Mannose) schreibt Loschmidt: „Es braucht kaum bemerkt zu werden wie leicht unsere Construction einer solchen Anordnung zugänglich ist, und wie schwer andererseits die Aufgabe wäre, für bestimmte Fälle die richtige Anordnung nachzuweisen“ [2,(32)]. Seine ebene Projektionsformel 7 [2,(31)] der Mannose, die keine Information über den räumlichen Aufbau des Moleküls enthält, liefert somit notgedrungen nur einen Einblick in die Topographie dieses Moleküls.



Zum Verständnis der von Loschmidt in Formeln wie 7 verwendeten Symbolik sei hier ergänzend bemerkt, daß die Projektionen der Heteroatome O und N – beispielsweise in den Formeln 8 für Wasser oder 9 für Ammoniak – durch zweifache bzw. dreifache Kreise charakterisiert werden, von denen nur der äußere die Größe der Wirkungssphäre des Atoms repräsentiert [2,(5)].



(Die Zahl der Wasserstoffatome die durch ein Atom gebunden werden kann, von Loschmidt als „Capazität“ oder als „Pollenz“ bezeichnet, wird im Text durch obere Indizes O', N', C''' angegeben und die entsprechenden Atome werden zwei-, drei- oder vierstellig genannt.)

Das Vorliegen mehrfach gebundener Kohlenstoffatome wird in den Projektionsformeln durch sich überschneidende Kreise und erstmals durch Bindungsstriche, das heißt durch das eingefügte Symbol „=“ für die Doppelbindung oder durch „≡“ für die Dreifachbindung gekennzeichnet, wie in den Formeln 10 für Ethen oder 11 für Ethin.

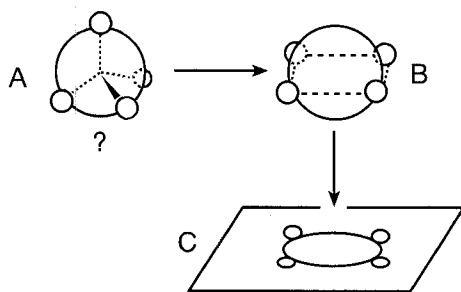
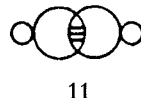
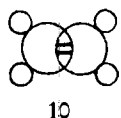


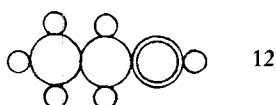
Abb. 3. Schematische Darstellung der Genese der Loschmidtschen Projektionsformeln am Beispiel des Methans. A) Dreidimensionales Modell unter arbiträrer Annahme einer tetraedrischen Anordnung der vier Wasserstoff-Wirkungssphären; B) verzerrte Anordnung mit koplanaren Zentren der Wirkungssphären; C) Projektion von B auf eine Ebene.



An keiner Stelle wird aber erwähnt, daß eine Mehrfachbindung eine Verkürzung der C-C-Bindung zur Folge hätte, auch wenn dies aus heutiger Sicht durch die verwendete Symbolik suggeriert wird. Ebenso konnte Loschmidt im Falle von 10 nicht voraussehen, daß durch die Doppelbindung die Atome des Ethens in eine Ebene gezwungen werden und demzufolge zwei 1,2-disubstituierte Z,E-Isomere beim Vorliegen einer starren, räumlich ebenen Struktur zu erwarten wären. Die Existenz dieser Isometrie wurde erst 1888 von Wislicenus anhand des Pairs Fumarsäure – Maleinsäure entdeckt [23].

Zur Bedeutung von Loschmidts Benzolformel

Miteinander zu einer Einheit verbundene Kohlenstoffatome werden von Loschmidt als „Kern“ bezeichnet und ein daran gebundener Substituent als „Aufsatz“, der sich seinerseits aus den „Aufsatzelementen“ zusammensetzt. So bilden im Falle von Ethanol 12 die beiden

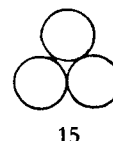
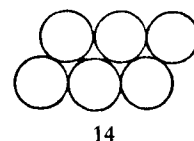


C-Atome einen „Kern“ C₂^{VI}, der sechs Aufsätze trägt, nämlich die fünf einstelligen H'-Atome und den aus den Aufsatzelementen O' und H' zusammengesetzten, einstelligen

Aufsatz OH'. (Für Kohlenstoff und Sauerstoff verwendete Loschmidt 1861 die damals üblichen gestrichelten Symbole € und ⊖. Wir lassen der Einfachheit halber den Querstrich weg.)

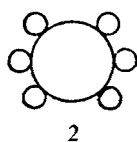
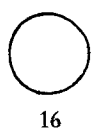
Die „Capazität“ oder „Stelligkeit“ eines Kerns, wie oben C₂^{VI}, wird durch eine hochgestellte, römische Zahl gekennzeichnet. Somit bedeutet C₂^{IV} den Kern von Ethen 10 oder C₃^{VIII} jenen von Propan 4.

Von den aromatischen Verbindungen, die sich damals fast ausschließlich auf Benzolderivate beschränkten, war bekannt, daß sie einen Kern C₆^{VI} enthalten, der bei Reaktionen unverändert von einer aromatischen Verbindung zur nächsten transferiert wird. Insbesondere schienen andere, höherstellige Wertigkeiten wie C₆^{VIII} oder C₆^X zu fehlen. Loschmidt schreibt deshalb: „Es ist schwer, sich von der Verbindungsweise der sechs Kohlenstoffatome dieses Kerns eine plausible Vorstellung zu bilden“ [2,(58)]. So verwirft Loschmidt beispielsweise die auf dem Vorschlag von Couper [24] basierende Formel 13, weil „... diese unvollstelligten Kerne bisher bei den zahlreichen Experimenten, denen man diese Substanzen unterwarf, niemals in einen vollstelligten übergingen, namentlich nicht durch Wasserstoff in statu nascendi (nach Zinins neuester Publikation)“. Eine weitere durch Loschmidt in Betracht gezogene Struktur des Kerns C₆^{VI} ist die durch die Formel 14 suggerierte Verknüpfung, zu der er bemerkt: „... man könnte fast versucht sein, die Unvollstelligkeit dieser Kerne ... durch Schichtung der Kohlenstoffatome zu erklären“ [2,(59)]. Diese Formel 14 basiert auf der vorher für den Allylkern C₃^{VI} als Alternative implizit vorgeschlagene Formel 15, auf die wir später zurückkommen.

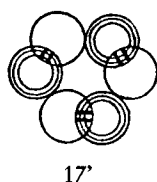
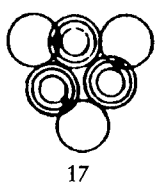


Loschmidt schließt die Diskussion betreffend den Kern C₆^{VI} mit folgender Bemerkung ab: „Jedenfalls ist es nach dem bis jetzt Vorliegenden unmöglich, hierüber zu einem definitiven Resultat zu gelangen, und wir können unsere Entscheidung um so mehr in suspenso halten, als unsere Constructionen davon völlig unabhängig sind“ [2,(59)]. Mit anderen Worten,

Loschmidt behandelt den C_6^{VI} Kern „... ganz so, als ob er ein sechsstelliges Element wäre“ [2,(59)], dem man – was immer seine Struktur sei – wie anderen Elementen eine Wirkungssphäre mit einem bestimmten, wenn auch numerisch nicht spezifizierten Radius zuordnet. Der Kreis 16 als Symbol für den Kern C_6^{VI} von Benzol 2 ist demzufolge nichts anderes als die ebene Projektion dieser Wirkungssphäre und somit ohne jegliche Bedeutung für den topologischen Zusammenhang zwischen den sechs C-Atomen und schon gar nicht für die Symmetrie des im Zentrum gedachten Kerns.



Wie weit Loschmidt von der Idee einer cyclischen Verknüpfung der sechs Kohlenstoffatome des Kerns C_6^{VI} entfernt war, ergibt sich aus der Tatsache, daß er bereits vorher aus der Betrachtung über die Topographie des „Atomkomplexes“ C_3N_3 des Triazins $C_3N_3H_3$ und seiner Chlorderivate zur cyclischen Formel 17 gelangte, „in denen das Doppelatom CN verdreifacht auftritt“. (Die Formel 17 wird in [2,(51)] in der verzerrten Form 17' zitiert.)



Er schreibt dazu: „Es ist in diesen Verbindungen ein Atomcomplex C_3N_3 von der Pollenz 3 anzunehmen, den man Cyanur nennen, und mit Cyr bezeichnen kann. Der Cyanurwasserstoff $CyrH_3$ [nach heutiger Nomenklatur 1,3,5-Triazin] ist für sich noch nicht dargestellt“ [2,(51)]. (Hingegen waren die beiden Chlorderivate $C_3N_3Cl_3$ und $C_3N_3Cl_2H$ bekannt.) Obschon hier erstmals eine cyclische Formel mit sechs Atomen und alternierenden Einfach- und Doppelbindungen postuliert wird [13, 25], zieht Loschmidt eine analoge Struktur des Kerns C_6^{VI} an keiner Stelle auch nur in Erwägung.

Werden die sechs Valenzen des sechsstelligen Kerns C_6^{VI} durch sechs Wasserstoffatome besetzt, so erhält man den Kohlenwasserstoff Benzol 2. Auch in diesem Fall wird über die

Ihre sogenannte Kritik des Erdmannschen Kapitels Theorie habe ich erhalten (- besten Dank!) und gelesen; ziemlich gleichwertig mit Loschmidt's Confusionsformeln. Ich bedaure, dass Sie mich zu einer Kritik dieser Ihrer Kritik auffordern; ich hätte natürlich lieber still geschwiegen & ich glaube sogar ich will trotz Ihrer Aufforderung still schweigen.

Abb. 4. Ausschnitt aus dem Brief Kekulé an Erlenmeyer vom 2. Januar 1862. Die beiden Teile befinden sich am Ende bzw. am Anfang der Seiten 2 und 3 des Briefs. Der Text lautet: „Ihre sogenannte Kritik des Erdmannschen Kapitels Theorie habe ich erhalten (- besten Dank! -) und gelesen; ziemlich gleichwertig mit Loschmidt's Confusionsformeln. Ich bedaure, dass Sie mich zu einer Kritik dieser Ihrer Kritik auffordern; ich hätte natürlich lieber still geschwiegen & ich glaube sogar ich will trotz Ihrer Aufforderung still schweigen“.

räumliche Struktur, d. h. über die dreidimensionale Anordnung der Wasserstoff-Atome auf der Oberfläche der C_6^{VI} -Wirkungssphäre des Benzols nichts ausgesagt. Insbesondere wird an keiner Stelle die Vermutung geäußert, die sechs H-Atome könnten symmetrieäquivalent sein, indem sie beispielsweise die sechs Ecken eines eingeschriebenen Oktaeders, trigonalen Prismas oder Sechsecks besetzen. Es ist somit auch nicht weiter verwunderlich, daß die ebene Benzolformel 2 nicht die sechs-zählige Symmetrie D_{6h} , sondern nur die niedrigere Symmetrie D_{2h} aufweist, die sich auch in allen nachfolgenden Loschmidtschen Formeln von Benzolderivaten als lokale Symmetrie wiederfindet. Sie wurde vermutlich gewählt, um möglichst gestreckte, platzsparende Projektionsformeln für Benzolderivate zu erhalten. Da Loschmidt ausschließlich am topologischen Zusammenhang, d. h. der von Verzerrungen unabhängigen Topographie seiner Formeln und nicht am räumlichen, durch Bindungs- und Twist-Winkel festgelegten Aufbau seiner dreidimensionalen Modelle interessiert ist, hat er auch keine diesbezüglichen Folgerungen gezogen. Würde man nämlich die D_{2h} -Formel 2 im letztgenannten Sinne deuten, so hätte man zwei monosubstituierte C_6H_5X -Isomere, sechs disubstituierte $C_6H_4X_2$ -Isomere und acht C_6H_4XY -Isomere zu erwarten.

Kekulé's Benzolformel

Das eigentliche Benzolproblem – bestehend in der Erstellung einer Strukturformel für den

Kern C_6^{VI} , welche die damals bekannten Ergebnisse erklärt und verbindliche Voraussetzungen der zu erwartenden Stellungsisomeren erlaubt – wurde von Kekulé gelöst, eine Leistung, die zu so vielen chemie-historischen Publikationen Anlaß gab (z. B. [10-13]), daß es sich hier erübrigt, weiter darauf einzugehen. Wir beschränken uns deshalb auf einige zusätzliche Bemerkungen.

In Anbetracht der Tatsache, daß sich in Loschmidts Veröffentlichung keine verbindlichen Vorschläge für die Struktur eines Kerns C_6^{VI} mit sechs äquivalenten Kohlenstoffatomen finden lassen, insbesondere keiner für eine cyclische Anordnung, ist es von untergeordneter Bedeutung, ob Kekulé seine Schrift vor der Etablierung seiner Formel gekannt hat. Es besteht allerdings kein Zweifel, daß er von ihrer Existenz im August 1862 wußte, wie aus der Erwähnung von „Loschmidts Confusionsformeln“ in seinem Brief an Erlenmeyer hervorgeht, von dem der relevante Abschnitt in Abbildung 4 wiedergegeben ist. Im gleichen Sinne plädiert Kekulé in seiner grundlegenden Arbeit von 1865 [26] für die Beibehaltung der von ihm bevorzugten Benzolformel indem er schreibt: „Elle me parait préférable aux modifications proposées par M. M. Loschmidt et Crum Brown“. (Kekulé's erste Mitteilung über seine Benzolformel wurde anläßlich der von Louis Pasteur präsierten Sitzung der Societé Chimique de France am 27. Januar 1865 von Adolf Wurtz verlesen und kurz darauf publiziert [26, 27].)

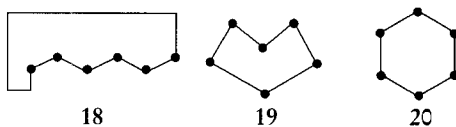
Es bleibt eine offene Frage, ob Kekulé bereits 1862 Loschmidts Bändchen in Händen hielt – es fehlte in seiner sonst sehr reichhaltigen Bibliothek –, oder ob er über diese Veröffentlichung und ihren Inhalt nur über seinen Freund und Lehrer Hermann Kopp erfahren hat, der mit ihr in seiner Eigenschaft als damaliger Herausgeber von Liebigs Jahresbericht der Chemie in Kontakt gekommen war.

Nebenbei: Für jene, die Kekulé's Schilderung seines berühmten Traums, die er 1890 anlässlich der Benzolfeier zum Besten gab, Glauben schenken, wäre eine Antwort vermutlich einfach. Wie bekannt, schildert Kekulé, in einem Tagtraum gesehen zu haben, wie sich eine Kette von sechs Kohlenstoffatomen zu einem Kreis schließt, und sich sozusagen wie die ägyptische Weltenschlange Ouroboros in den Schwanz beißt. Da dies am Kaminfeuer seiner Jungesellenwohnung in Gent passiert sein soll, das heißt vor seiner Heirat im Juni 1862, müßte dieses Ereignis Ende 1861 oder Anfang 1862 stattgefunden haben. Es ist nun kaum anzunehmen, daß zu diesem Zeitpunkt ein 1861 im fernen Wien veröffentlichter Privatdruck, der nicht einmal dort zur Kenntnis genommen wurde, bereits Belgien erreicht hätte. Aber, wie schon verschiedentlich bemerkt – z. B. [28, 29] – darf man Kekulé's Erzählung nicht zu ernst nehmen, auch wenn von anderer Seite – z. B. [30] – für ihren Wahrheitsgehalt plädiert wird.

Wie auch immer, es ist mehr als gewagt zu behaupten, daß Kekulé in Loschmidts Benzolformel 2 oder der Formel 16 die Vorwegnahme einer cyclischen Struktur des Kerns C_6^{VI} hätte erkennen können, da diese, wie vom Autor explizit und unmißverständlich ausgeführt, keinerlei strukturelle Bedeutung bezüglich der Anordnung der sechs Kohlenstoffatome beinhalten. Ob die kreisförmige Projektion der Wirkungssphäre des C_6^{VI} -Kerns in Kekulé unterschwellig den Gedanken an eine cyclische Verknüpfung der sechs Kohlenstoffatome ausgelöst hat oder nicht, ist reine Spekulation. Sollte dies wirklich der Fall gewesen sein, so wäre wohl zu bedenken, daß dadurch der grundlegend neuen und in ihrer weitreichenden Konsequenz unerreichten Einsicht Kekulé's in die Struktur des Benzolkerns weder die Originalität noch die Priorität versagt werden kann. Daß ein Wissenschaftler durch die Schriften seiner Vorgänger und Zeitgenossen zu einer völlig neuen, wesentlichen Erkenntnis stimuliert wird, gehört zum Alltag der Forschung, so wie dies bereits von Newton treffend formuliert wurde, der

schrrieb: „If I have seen further, it is by standing on ye shoulders of Giants“. Wie viele Kollegen, die an Universitäten große Forschungsgruppen leiten, inzwischen erkannt haben, kann man auch dann weiter sehen, wenn man auf der Spitze einer Pyramide von Zwergen steht.

Wie aus der von Kekulé ursprünglich für den Kern C_6^{VI} des Benzols verwendeten, in Abbildung 5 gezeigten „Wurstformel“ hervorgeht, bestand sein bahnbrechendes Postulat in der Annahme einer topologisch cyclischen Verknüpfung der sechs Kohlenstoffatome, ohne Implikationen einer bestimmten Symmetrie [26]. In anderen Worten, diese sechs Atome sind chemisch gesehen aus dem gleichen Grund äquivalent, wie die sechs, paarweise durch eine Kante verbundenen sechs Knoten eines cyclischen Graphen Z_6 , ungeachtet der für ihn beliebig wählbaren graphischen Gestalt. So definieren beispielsweise die sich nur in der topologischen Verzerrung unterscheidenden Diagramme 18, 19, 20 den gleichen Graphen Z_6 . Man beachte, daß die für 18 gewählte Form der „chaîne fermée“ von Abbildung 5 entspricht.



Erst in der zweiten Arbeit Kekulé's [27] findet sich erstmals der symmetrische Graph 20 als Symbol für die cyclische Verknüpfung der Atome im Kern C_6^{VI} , allerdings ohne Hinweis, daß dadurch etwa die effektive, räumliche Struktur des Kerns gemeint sei.

Nebenbei sei bemerkt, daß Kekulé's „Wurstformeln“, die uns heute sonderbar vorkommen, die zweidimensionalen Abbildungen von hölzernen Modellen sind, die ab 1857 in seinem Laboratorium verwendet wurden [31]. Sie bestanden aus Kugeln für die H-Atome und aus verschiedenfarbigen Zylindern unterschiedlicher Länge für die Atome anderer Elemente, die durch senkrecht zur Zylinderachse eingeführte Messingstifte miteinander verbunden wurden (vgl. Abbildung 5 und später Abbildung 6). Man darf wohl annehmen, daß Kekulé diese Modelle vor seinem geistigen Auge hatte, als er über Benzol sinnierte (oder träumte?), so wie dies heute Chemiker mit Dreiding- oder Kalottenmodellen tun, wenn sie über Moleküle nachdenken, sofern sie als Theoretiker nicht nur Ψ sehen. Wie sehr, von Anfang an, Molekülmodelle

das Denken der Chemiker beeinflusst haben, wird durch die Antwort eines Schülers von Dalton dokumentiert, der auf die Frage, was denn ein Atom sei, antwortete: „Atoms are square blocks of wood invented by Dr. Dalton“ [31].

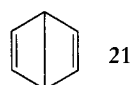
In diesem Zusammenhang ist eine zweiteilige Veröffentlichung „*Principes de la chimie unitaire*“ [32] des jungen Belgiers Paul Havrez (1838 – 1875) bemerkenswert, die im gleichen Jahr 1865, kurz nach Kekulé's Arbeiten [26] und [27] erschien. Sie wurde, wie im Vorspann erwähnt, bereits im November 1864 eingereicht, doch die Drucklegung verzögerte sich, weil die notwendigen „neuen“, gestrichenen Symbole \ominus und Θ noch nicht vorhanden waren. Dies erlaubte dem Autor, die in der Zwischenzeit bekannt gewordenen, neuesten Erkenntnisse einzufügen, dank der „L'obligance que plusieurs savants, M. Kekulé particulièrement, ont eue de discuter avec nous d'une manière approfondie leurs concepts theoriques...“. Im Laufe dieser Diskussionen mit Kekulé wurde offensichtlich die Frage nach der räumlichen Struktur „de la benzine“, d. h. des Benzols, erörtert, da eine der von Havrez seinen Betrachtungen zugrunde gelegten Forderungen, die Symmetrie betreffend, wie folgt lautet: „La symétrie autour d'une axe, et quelquefois autour d'un point, doit exister dans les agrégations atomiques“. (Es ist dies vermutlich die erstmalige Erwähnung der Symmetrie als ordnendes Prinzip der Molekülbildung.) Das Resultat sind die beiden, in der dem zweiten Teil seiner Arbeit entnommenen Abbildung 6 dargestellten, räumlichen Benzolformeln, unter Verwendung jener von Kekulé bevorzugten Atommodelle, die seinen „Wurstformeln“ zugrunde liegen. Die erste Formel, „Proposé par M. Kekulé“, ist eine Faltung der in Abbildung 5 wiedergegebenen „Wurstformel“ zu einem Modell der Symmetrie D_3 und die zweite, „Proposé par M. Havrez“, ein Modell der Symmetrie D_{3d} . Es sind dies, unseres Wissens, die ersten Formeln, in denen versucht wird, die Äquivalenz der sechs Kohlenstoffatome des Benzols über ihren topologischen Zusammenhang hinaus auf eine räumlich definierte Symmetrie zurückzuführen. Für seine D_{3d} -Formel macht Havrez übrigens die interessante Annahme, die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen auf „halbe“ Affinitäten zurückzuführen, so daß im Gegensatz zu Kekulé's Formel nicht alternierend einfache und doppelte Bindungen vorliegen, sondern durchwegs gleiche $1\frac{1}{2}$ -fache Bindungen. Aus der rückblickenden Perspektive

betrachtet, wie sie der Loschmidt/Kekulé-Liegende zugrunde liegt, könnte man in Havrezs Vorschlag durchaus eine Vorwegnahme des Konzepts der delokalisierten π -Bindung des Benzol- π -Elektronensystems sehen!

Sowohl Kekulé als auch andere haben dann versucht, die topologische bzw. symmetriebedingte Äquivalenz der Kohlenstoffatome im Benzolkern mit den sich entwickelnden Ansichten über die Valenz formelmäßig in Einklang zu bringen, was schlussendlich in der heute gebräuchlichen „Kekulé-Formel“ 1 resultierte. Dieser Formel im Sinne einer „Entmythologisierung“ den Namen Kekulés absprechen zu wollen scheint uns ebenso wenig sinnvoll, wie wenn man die, für die Chemie aromatischer Verbindungen – und somit für die Elektronenstruktur des Benzols – so wichtige Hückel-Regel „ $N_e = 2 + 4n$ “ umbenennen wollte. In der Tat findet sich diese Formel, welche für $n = 0, 1, 2, \dots$ die Zahl $N_e = 2, 6, 10, \dots$ der π -Elektronen liefert, die für ein cyclisches π -Elektronensystem zu einer Singulett-Grundkonfiguration führen, nirgendwo in Hückels Originalbeiträgen, in denen nur die Zahlen N_e auftreten. Nach Berson [33] wurde die Regel in der oben angegebenen Kurzform erstmals von Doering und Detert [34] erwähnt. (Betreffend einer kritischen Analyse der Entstehung und Bedeutung von Kekulés Benzolformel sei auf eine Arbeit von Rocke verwiesen [35].)

Anschließend sei auf eine andere, amüsante und mit der Benzolformel verknüpfte Legende verwiesen. 1867 demonstrierte Sir James Dewar (1842 – 1923) vor der Royal Society of Edinburgh die von ihm erfundenen Molekülmodelle [36].

Als illustrierendes Beispiel zeigte er sieben verschiedene Möglichkeiten, sechs Kohlenstoffatome und sechs Wasserstoffatome zu einem C_6H_6 -Molekül zu verknüpfen. Unter diesen befand sich auch das Modell jenes Moleküls 21, das wir heute als Dewar-Benzol bezeichnen, obschon Dewar es in keiner Weise hervorgehoben oder gar als eine gültige Formel für Benzol betrachtet hatte.



Der Vorschlag, Benzol könnte die Formel 21 zukommen, stammt von Georg Staedeler (1821 – 1871) [37], damals Professor an der Universität Zürich.

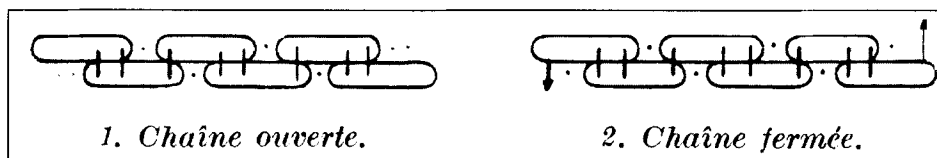


Abb. 5. Kekulés „Wurstformeln“ für die offene C_6 -Kette („chaîne ouverte“) und die zu einem Ring geschlossene Kette („chaîne fermée“) [26].

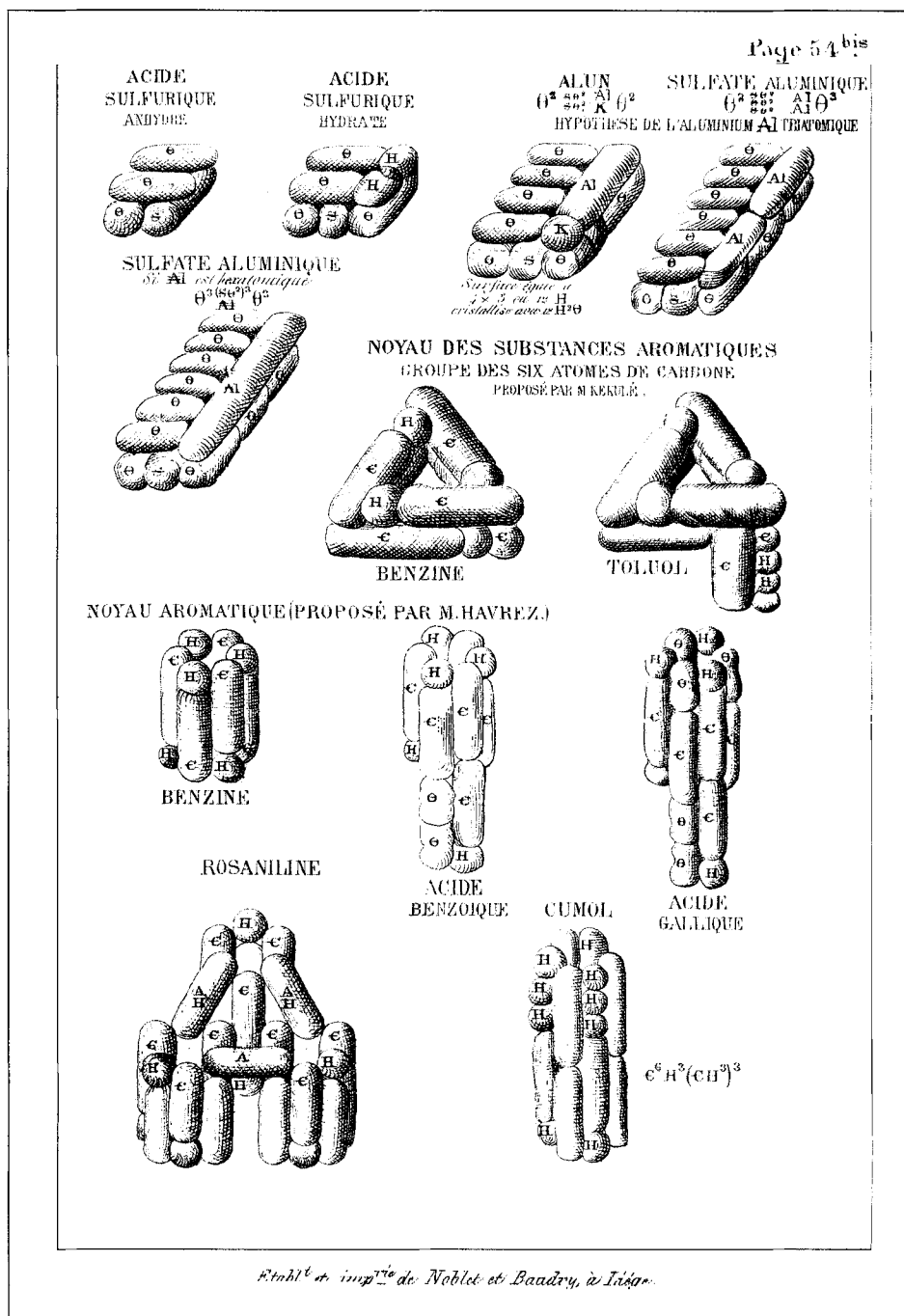


Abb. 6. Graphische Darstellung aus der Arbeit von Havrez [32] mit der Abbildung der beiden Benzolmodelle („benzine“) – neben jenen einer Reihe anderer Moleküle – unter Verwendung von Kekulés Atommodellen.

Abschließende Bemerkungen

1) Es sei vorweggenommen, daß es sich bei Loschmidts Veröffentlichung „*Konstitutionsformeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung*“ um einen der bemerkenswertesten und grundlegendsten Beiträge zur Chemie des letzten Jahrhunderts handelt, dessen Bedeutung durch die krampfhaften Versuche, einen Prioritätsstreit betreffend die Benzolformel zu konstruieren, eher in den Hintergrund gedrängt als gefördert wird [38].

Wie erwähnt, initiierte Loschmidt mit seiner Arbeit eine physikalisch fundierte Betrachtungsweise der Molekülbindung, indem durch die Definition von atomaren Wirkungssphären mit bestimmten Radien eine Potentialfunktion zwischen zwei Atomen A und B impliziert wird, die in einem 1861 vorerst nicht spezifizierten Gleichgewichtsabstand R_{AB} ein Minimum aufweist. Es ist das große und allgemein anerkannte Verdienst Loschmidts, daß er selbst die Frage nach der absoluten Größenordnung dieser Abstände R_{AB} aufgegriffen und in seiner klassischen Arbeit „*Zur Grösse der Luftmoleküle*“ 1865 einer Lösung nähergebracht hat [39]. Er berechnete für den Durchmesser D dieser Moleküle eine obere Grenze von $D = 0,97$ nm – was ungefähr dem Dreifachen des heutigen van-der-Waals-Durchmessers entspricht – und daraus eine untere Grenze für die Zahl von Molekülen in der Volumeneinheit, die als Loschmidtsche Zahl bekannt ist [40]. (Betreffend der Geschichte der sich daraus ableitenden Loschmidtschen bzw. Avogadrochen Konstante siehe [41].) In seiner 1895 zur Erinnerung an Loschmidt gehaltenen Rede [42] hält Boltzmann, betreffend den von einem Molekül eingenommenen Raum fest: „Loschmidt machte wahrscheinlich, dass die Entfernungen, bis zu denen sich die Mittelpunkte zweier Gasmoleküle beim Zusammenstöße nähern, angenähert gleich den linearen Dimensionen dieses Raums sind“, eine Erkenntnis, die man in den diversen zwischenmolekularen Potentialfunktionen wiederfindet, die seither vorgeschlagen worden sind.

Daß Loschmidt auch die dynamischen Konsequenzen seines Modells überdacht hat, geht aus einer weiteren Bemerkung Boltzmanns in seiner Arbeit „*Über die Anzahl der Atome in den Gasmolekülen und die innere Arbeit in Gasen*“ hervor [43], in der er schreibt, daß: „Professor Loschmidt durch theoretische Betrachtungen geleitet auf den glücklichen Gedanken kam, die mittlere Lage der Atome in

den Molekülen gegen ihre Gleichgewichtslage könne durch Vermehrung der Geschwindigkeit auch so verändert werden, dass zu dieser Veränderung nicht noch Arbeit notwendig sei, sondern durch sie im Gegenteil auch Arbeit gewonnen ... werde“.

Es ist nicht verwunderlich, daß die den Loschmidtschen Konstitutions-Formeln zugrundeliegenden Gedanken und Überlegungen von den damaligen, der Physik doch recht fern stehenden Chemikern, nicht erkannt wurden – sofern sie überhaupt mit der weitgehend unbekanntem Arbeit in Kontakt kamen – und sie, wie beispielsweise Kekulé, in ihnen nichts als eine andersartige, verwirrende Schreibweise der damaligen Vorläufer der Strukturformeln sahen. Es ist ein schwacher Trost, daß es 75 Jahre später den für das Verständnis der Struktur des Benzols und anderer ungesättigter Verbindungen fundamentalen Arbeiten Erich Hückels nicht anders ergangen ist. Im Vorwort zur zusammenfassenden Darstellung [44] seiner Ideen schreibt er: „Jene ... Arbeiten haben nämlich bisher bei den Chemikern – wenigstens in Deutschland – wenig Beachtungen gefunden. Und zwar wohl hauptsächlich, weil diese Arbeiten ... in einer den Chemikern unverständlichen Geheimsprache, nämlich in der Sprache der Quantentheorie abgefasst sind“.

2) Im Hinblick auf die unten angefügten abschließenden Bemerkungen, seien hier zunächst die wesentlichen, Loschmidts Konstitutions-Formeln betreffenden Punkte nochmals zusammengefaßt.

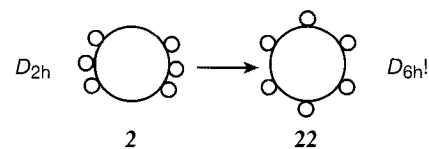
a) Den ebenen Konstitutionsformeln liegen räumliche Formen zugrunde, in denen sich die Wirkungssphären gebundener Atome berühren.

b) Die Kreise in den ebenen Konstitutionsformeln sind die Projektionen der Wirkungssphären. Dabei wird implizit angenommen, die Wirkungssphären lägen so vor, daß sich ihre Projektionskreise nicht überschneiden.

c) Loschmidt ist, wie aus seinen Isomerie-Betrachtungen hervorgeht, ausschließlich an der Topographie der Moleküle, d. h. der Konstitution, interessiert. Die mit einer vorgegebenen Topographie vereinbare, ebene Anordnung der Projektionskreise ist einzig graphisch bedingt und beinhaltet keinerlei Information über die Konfiguration oder Konformation der zugrunde liegenden räumlichen Lage der Wirkungssphären.

d) In konsequenter Anwendung der von Loschmidt präzise formulierten Bedeutung seiner Formeln stellt der für den Benzolkern verwendete Kreis nur die Projektion der Wirkungssphäre des Kerns C_6^{VI} dar, dessen eigentliche Struktur völlig offen gelassen wird.

3) Entsprechend den Angaben in einer kürzlich erschienenen Arbeit Baders [8] wurde eine breitere Öffentlichkeit mit der eingangs zitierten Loschmidt-Legende durch eine Publikation von Wiswesser bekannt gemacht [3], in welcher er schreibt „Kekulé was not the first chemist to propose the structure of benzene“ und Loschmidt die Priorität der „First correct cyclic structure of benzene and of many aromatic molecules, 121 in all“ zuschreibt. In Anbetracht der 1861 völlig eindeutigen und in der für Loschmidt typischen Klarheit formulierten Aussagen ist es schwer verständlich, wie dieses Mißverständnis zustande kommen konnte. (Siehe dazu vor allem die detaillierte Kritik von Schiemenz [13].) Eine mögliche Erklärung wäre allenfalls, daß Wiswesser die von Loschmidt präzise angegebenen Grundlagen seiner Formeln nicht zur Kenntnis nahm und den Projektions-Kreis der Wirkungssphäre des C_6^{VI} -Kerns rückwirkend in einem Sinne deutete, der – Ironie des Schicksals – erst durch die Leistung Kekulés überhaupt möglich wurde. Ein amüsanter Hinweis darauf, wie inzwischen erworbene Kenntnisse den Rückblick beeinflussen können, findet sich in einer Arbeit von Ruske [45] – der übrigens die Loschmidt-Legende eindeutig verwirft – in welcher Loschmidts D_{2h} -Formel 2 des Benzols in der heute bekannten sechszähligen D_{6h} -Symmetrie als 22 zitiert wird.



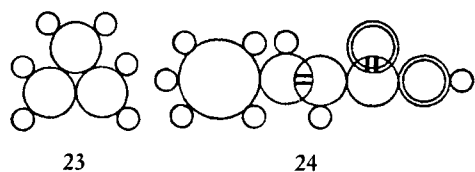
Die gleiche, der vorweggenommenen Legende angepaßte D_{6h} -Formel 22 findet sich auch auf dem Umschlag des Werks [5], dessen Schlußfolgerungen bereits von Schiemenz [13] und von Hopf in einer Buchbesprechung [46] eindeutig abgelehnt werden.

Allerdings hatte die Arbeit Wiswessers Vorläufer, in denen die Loschmidt-Formel des Benzols in gleicher Weise fehlinterpretiert wurde, wie – um nur ein Beispiel zu nennen – jene von Kirchhof [47] aus dem Jahr 1967 in der behauptet wird: „Die Vorstellung eine

Verbindung könne kreisförmige Struktur haben, lag dem Bewusstsein der Chemiker jener Epoche völlig fern. Der Kreis war das Symbol für das Unteilbare, für das Atom, und das Verdienst den C_6^{VI} Kern durch ein Kreisymbol zu kennzeichnen gebührt zweifellos Loschmidt⁴. Auch hier wird das Symbol für die Wirkungssphäre mit einem strukturspezifischen Symbol für den Kern verwechselt.

Wiswessers Thesen wurden in der Folge verschiedentlich unkritisch übernommen. So behauptet Seeger [6], daß Loschmidt „was the first person to recognize that the six carbon atoms form a ring structure and the hydrogen atoms located at the circumference of the ring“, ganz im Gegensatz zu Loschmidts expliziten Aussagen und der Tatsache, daß die Stellung der sechs Wasserstoffatome auf der Oberfläche der Wirkungssphäre nicht erwähnt, geschweige denn spezifiziert wurde. Und in einer Veröffentlichung Schusters [4] wird Loschmidt zitiert, er betrachte „den Benzolkern als ein Gebilde, das die sechs Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung enthält“, ein Zitat, dem leider der Schönheitsfehler anhaftet, daß man es nirgends in Loschmidts Schrift finden kann.

4) Im Sog der Bestrebungen, die Loschmidt-Legende zu untermauern, wurden Loschmidt dann weitere Erkenntnisse untergeschoben, die in Anbetracht des begrenzten, im Jahre 1861 zur Verfügung stehenden chemischen Wissens unhaltbar sind. Dafür nur drei Beispiele. Wie bereits zuvor erwähnt, hat Loschmidt für den Allyl-Kern $C-C=C$ die Formel 15 als Alternative vorgeschlagen, derzufolge man Propen entsprechend 23 formulieren würde. Von Wiswesser [3] wird die These aufgestellt, Loschmidt hätte hier das erst viel später entdeckte Cyclopropan im Visier gehabt, was aber durch den begleitenden Text widerlegt wird.



In Loschmidts Schrift findet sich die Formel 24 für die Zimtsäure, die er – wie übrigens alle anderen Formeln – in einer graphisch möglichst gestreckten Form schreibt. Dies sowie die zugrunde liegende Formel 10 des Ethens führen automatisch dazu, daß die beiden mit der Doppelbindung verknüpften Wasserstoff-

atome auf entgegengesetzte Seiten dieser Bindung zu liegen kommen. Daraus wird nun von Bader [8] abgeleitet, Loschmidt habe hier die *E*-Konfiguration der Zimtsäure vorausgesetzt, obschon damals weder etwas über die starre Planarität der $C=C$ -Bindung noch über die dadurch bedingte Existenz der *E/Z*-Isomerie bekannt war. Es sei hier nochmals vermerkt, daß in Loschmidts Betrachtungen die Stereoisomerie und somit unterschiedliche Konfigurationen oder gar Konformationen keine Rolle spielen, da er nur an der Konstitution, d. h. der Topographie der Moleküle interessiert ist. Es ist deshalb völlig absurd, ihn als Erfinder des „Molecular Modeling“ zu präsentieren, wie dies von Bader wiederholt getan wurde [48].

Wie schon von Schiemenz [13] und Hopf [46] ausgeführt, beruht die eingangs erwähnte Legende mehrheitlich auf einem Wunschenken, das durch Loschmidts Schrift aus dem Jahr 1861 in keiner Weise bestätigt wird. Man wird seiner großen, beeindruckenden Leistung nicht gerecht, wenn man diese durch einen unangebrachten Prioritätsstreit in den Hintergrund rückt oder ihn, wie im Titel zu Schusters Artikel [4] als „Verschwiegen, verkauft und vergessen: Joseph Loschmidt, der österreichische Einstein“ vorstellt, ein Titel, der im ersten Teil falsch und im zweiten vielleicht doch etwas zu hoch gegriffen ist.

Summary

A widespread legend concerning the famous Austrian physicist Josef Loschmidt claims that he proposed the cyclic structure of the benzene nucleus five years before August Kekulé. However, we point out, as did others before us, that this claim is not supported by the very detailed and precise account Loschmidt provides for the assumptions underlying his benzene formula, and that the origin of the legend must be due to a difficult to understand misinterpretation of this formula.

Literatur

- [1] J. Loschmidt, *Chemische Studien I*, im Selbstverlag, Wien, 1861; Faksimile-Nachdruck: Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, 1989.
- [2] J. Loschmidt, *Konstitutionsformeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung* (Hrsg.: R. Anschütz), *Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften*, Nr. 190, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1913. Diese Neuauflage weicht vom Original [1] in der Schreibweise und in der Gestaltung einiger weniger Formeln unwesentlich ab.
- [3] W. J. Wiswesser, *Aldrichimica Acta* 1989, 22, 17; deutsche Fassung: *Österr. Chem. Ztg.*, 1990/2, 47.
- [4] P. Schuster, *Die Presse* 1990, 14/15. April.
- [5] *The Kekulé Riddle, A Challenge for Chemists and Psychologists* (Hrsg.: J. H. Wotiz), Clearwater, FL – Cache River Press, Vienna, IL, 1993.
- [6] K. Seeger, *Philatelia Chimica et Physica* 1995, 17, 91.
- [7] A. Bader, *Chem. Br.* 1996, 32, September, 41.
- [8] A. Bader, *Chemical Intelligencer* 1997, 3, 63.
- [9] G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* 1989, 66, A281.
- [10] R. Anschütz, *August Kekulé, Band I und II*, Verlag Chemie, Berlin, 1929.
- [11] R. Wizinger-Aust, J. B. Gillis, B. Helferrich und C. Wurster in *Kekulé und seine Benzolformel*, Verlag Chemie, Weinheim, 1966.
- [12] K. Hafner, *August Kekulé – dem Baumeister der Chemie zum 150. Geburtstag*, Justus von Liebig Verlag, Darmstadt, 1980.
- [13] G. P. Schiemenz, *Sudhoffs Arch.* 1994, 78, 41.
- [14] Ž. Dadić, Bòsković, Skolska knjiga, Zagreb, 1987; Roger Joseph Boscovich, *Studies of his Life and Work on the 250th Anniversary of his Birth* (Hrsg.: L. L. Whyte), George Allen & Unwin, London, 1961.

- [15] R. Bösković, *Philosophiae naturalis theoria, redacta ad unicam legem virium in natura existentium*, Wien, 1758, Venedig, 1763.
- [16] R. Rooney, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 848.
- [17] V. M. Goldschmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 1263; L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 765.
- [18] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1939.
- [19] W. H. Wollaston, *Phil. Trans. Soc. London* **1808**, 96.
- [20] W. H. Wollaston, *Ueber übersaure und untersaure Salze* (Übers. und Hrsg.: W. Ostwald), *Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften*, Nr. 3, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1921.
- [21] J. Dalton, *A New System of Chemical Philosophy, Parts I, II*, Manchester, **1808**, 1810; F. Greenaway, *John Dalton and the Atom*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1966.
- [22] J.-B. Biot, *Ann. Chim. Phys.* **1860**, *59*, 206.
- [23] J. Wislicenus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1888**, *246*, 53.
- [24] A. S. Couper, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1858**, *46*, 1157; *Ann. Chem. Pharm.* **1859**, *110*, 46; *Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften* Nr. 183 (Hrsg.: R. Anschütz), Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1911.
- [25] W. R. Pölsch, A. Fischer, W. Müller und H. Cassebaum, *Lexikon bedeutender Chemiker*, VEB Bibliographisches Institut, Leipzig, **1988**.
- [26] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1865**, *3*, 98.
- [27] A. Kekulé, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, **1865**, *19*, 551.
- [28] O. B. Ramsay und A. J. Rocke, *Chem. Br.* **1984**, *20*, 1093.
- [29] R. J. Seltzer, *Chem. Eng. News* **1985**, November 4, 22.
- [30] J. Wotiz und S. Rudofsky, *Chem. Br.* **1984**, *20*, 720.
- [31] O. B. Ramsay, *Chemistry* **1974**, *47*, Nr. 1, January, 6, und Nr. 2, February, 6.
- [32] P. Havrez, *Rev. univers. Mines Métall. Mec.* **1865**, *18*, 318, 433.
- [33] J. A. Berson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2922 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2750. Zum Leben und Werk Erich Hückels siehe auch G. Frenking, *Chem. unserer Zeit* **1997**, *31*, 27.
- [34] W. von E. Doering, F. L. Detert, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 876.
- [35] A. J. Rocke, *Kekulé's Benzene Theory and the Appraisal of Scientific Theories*, in *Scrutinizing Science* (Hrsg.: A. Donovan et al.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1988**.
- [36] J. Dewar, *Proc. R. Soc. Edinburgh* **1867**, *6*, 82; Vgl.: A. Sementsov, *J. Chem. Educ.* **1966**, *43*, 151.
- [37] G. Staedeler, *J. prakt. Chem.* **1868**, *103*, 105.
- [38] R. W. Rosner, *Chem. Br.* **1993**, *29*, 675.
- [39] J. Loschmidt, *Sitzungsberichte der math.-naturwiss. Klasse d. Akad. d. Wissenschaften zu Wien*, **1865**, *52*, II. Abt. 395.
- [40] W. W. Porterfield und W. Kruse, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 870.
- [41] M. J. Nye, *Molecular Reality, A Perspective on the Scientific Work of Jean Perrin*, Macdonald, London, **1972**.
- [42] L. Boltzmann, *Zur Erinnerung an Josef Loschmidt*, Gedenkrede gehalten am 29. Oktober 1895, in *Populäre Schriften*, ausgewählt von E. Broda, Vieweg, Braunschweig, **1979**.
- [43] L. Boltzmann, *Wiener Berichte* **1867**, *56*, 682.
- [44] E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin, **1938**.
- [45] W. Ruske, *Naturwissenschaften* **1965**, *52*, 485.
- [46] H. Hopf, *Nature* **1993**, *363*, 221.
- [47] F. Kirchhof, *Chem. Ztg./Chem. Appar.* **1967**, *91*(2), 48.
- [48] A. Bader und C. R. Noe, *Proc. R. Inst. Great Britain* **1992**, *64*, 197; C. R. Noe und A. Bader, *Chem. Br.* **1993**, *29*, 126.



E. Heilbronner, geb. 1921 in München, Freistaat Bayern. Studium der Chemie an der ETH in Zürich. Diplom 1945. Doktorarbeit unter L. Ruzicka und Pl. A. Plattner. Abschluß 1949.

1950 und 1951 am California Institute of Technology, Pasadena, bei L. Pauling und V. Schomaker. Nach der Rückkehr an die ETH: 1955 PD, 1959 a. o. Prof. und nach einem halbjährigen Aufenthalt an der University of Cambridge (England) bei H. C. Longuet-Higgins 1964 o. Prof. Ab 1968 Inhaber des Lehrstuhls für physikalische Chemie an der Universität Basel. 1988 emeritiert. Den ChiuZ-Lesern ist er bereits durch zwei frühere Beiträge bekannt, siehe diese Zeitschrift **1983**, *17*, 69 und **1993**, *27*, 69.



K. Hafner, geb. 1927 in Potsdam. 1946–1951 Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg/Lahn. Diplom- und Doktorarbeit unter der Anleitung von H. Meerwein. 1951–

1955 Assistent im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, bei K. Ziegler. 1956 Habilitation und Priv.-Doz. an der Univ. Marburg/Lahn bis 1961. 1962–1964 a. o. Professor für Organische Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München. Ab 1965 o. Professor für Organische Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt. 1996 Emeritierung.

Prof. Dr. E. Heilbronner, Grütstrasse 10, CH-8704 Herrliberg (Schweiz) und Prof. Dr. K. Hafner, Institut für Organische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt.