

Wilhelm Schlenk – Leben und Werk

Aufstieg und Fall eines brillanten Wissenschaftlers

Mario Schwartz, WS 08/09

Gliederung

1	Biographie	1
2	Sein Werk.....	2

Einstieg: Nachruf

Am 28. April 1943 verstarb in Tübingen im Alter von 64 Jahren der frühere Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft Hofrat Professor Doktor Wilhelm Schlenk. In einem Nachruf in den Berichten der Gesellschaft wird seiner besonders gedacht werden.

Der angekündigte ehrende Nachruf ist aber niemals erschienen. Ein kurzer Blick auf das Leben dieses außergewöhnlichen Wissenschaftlers beantwortet löst das Problem und macht zudem deutlich, dass Schlenk nicht nur wegen seiner wissenschaftlichen Leistungen, sondern auch auf Grund seiner beispielhaften Haltung als Mann mit Prinzipien und Zivil-Courage mehr Bekanntheit verdient hat.

1 Biographie



Abb. 1: Wilhelm Schlenk [3]

Wilhelm Schlenk wurde 1879 in München geboren. 1905 promovierte er bei Oskar Pilot. In seiner nicht veröffentlichten Dissertation „Über Metall-Isobutyryl-Adine und ihre Salze“ eignete er sich die Grundlagen der Organometall-Chemie an. Organometall-Chemie ist die Chemie der Verbindungen, in denen ein organischer Rest oder eine organische Verbindung direkt an ein Metall-Atom gebunden ist. Anschließend setzte er die Untersuchungen von Pilot und Graf Schwerin fort, die ein freies organisches Radikal, das Nitroxyl-Radikal Prophyrexid isolieren konnten, es aber nicht erkannten. Ein Patent erhielt er für seine Untersuchungen an chinoiden Verbindungen. 1909 wurde Wilhelm Schlenk Unterassistent in München und vollendete dort seine Habilitation. Wegen seines Interesses an chinoiden Verbindungen beschäftigte er sich möglicherweise mit dem Triphenylmethyl-Radikal und gleichzeitig mit der Radikal-Struktur des Ketyls. Einer der Gründe warum die

Struktur des Triphenylmethyl-Radikal so schwer zu bestimmen war, ist dessen ausgeprägte Neigung zur Dimerisierung. Schlenk löste dieses Problem brillant, indem er die Radikale Phenylbis(4-biphenyl)methyl und Tri(4-biphenyl)methyl synthetisierte. Letzteres wurde als schwarze, kristalline Substanz erhalten, die in der schwarzen Lösung fast vollständig dissoziiert vorliegt. 1913 erhielt er die Stelle als außergewöhnlicher Professor an der Universität in Jena. Dort beschäftigte er sich mit Additionsverbindungen von Alkalimetallen mit Alkenen und mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. In seiner Publikation 1915 beschrieb er das erste stabile Diradikal, den Schlenk-Kohlenwasserstoff. 1917 veröffentlichte er seinen Bericht über die Herstellung der Natrium-Verbindungen, sowie der ersten Organolithium-Verbindungen. MeLi, EtLi und PhLi aus den Quecksilber-Derivaten durch Austausch-Reaktion unter Bildung von Lithiumamalgam. In den folgenden Jahren wurde Schlenk zweimal für den Nobel-Preis nominiert, erhielt ihn aber nie. Im gleichen Zeitraum beschrieb er die Synthese des Pentaphenylethyl-Radikals. Er hielt 1921 die feierliche Eröffnungsvorlesung im neuen Hörsaal des Chemischen Institutes 2 der Wiener Universität vor zahlreichen Gästen zu denen auch Albert Einstein gehörten. Anschließend wurde er Direktor des Chemischen Laboratoriums an der Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin. Von 1922 bis 1931 nahm er an vielen Konferenzen teil, zum Teil als Gast-Redner, zum Teil als Mitglied einer deutschen Delegation. 1922 wurde er Vizepräsident der Deutsch Chemischen Gesellschaft. Er schrieb ein Kapitel (1924) über metallorganische Chemie in „Die Methoden der Organischen Chemie“, in dem er die Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen in einer Glas-Apparatur beschrieb (Schlenk-Technik). Von 1921 bis 1925 untersuchte er die Reaktionen von aromatischen Alkenen mit Alkalimetallen (direkte Lithiierung von Kohlenwasserstoffen mit Fluorenen). Schlenk-Gleichgewicht: Gleichgewicht, das sich in Lösungen von Grignard-Reagenzien einstellt. Eine weitere groß Leistung war die Herstellung und Untersuchung von Enolaten. Von 1926 bis 1928 war er der Präsident der Deutsch Chemischen Gesellschaft. 1932 veröffentlichte er den ersten Band eines Lehrbuchs der Organischen Chemie. Mit der Macht-Übernahme Adolf Hitlers wurde Schlenks Position geschwächt, da sich dieser offen zur Demokratie bekannte und in Ungnade gefallene Menschen unterstützte. Zum Beispiel half Schlenk Willstätter, als er seine Stelle verlor und schrieb eine Zusammenfassung der Verdienste Willstätters zu dessen 60. Geburtstag. Aus diesen Gründen musste er den Lehrstuhl in Berlin aufgeben (1935) und lebte von da an als Professor in Tübingen, dort wurde er zu einem sichtbaren Symbol des Widerstandes. 1939 erschien der zweite Band seines Lehrbuches. Danach wurde er aus der Deutsch Chemischen Gesellschaft ausgeschlossen (1942) und verstarb schließlich im Jahr 1943. Zu seinem Gedenken gibt es den Arfvedson-Schlenk-Preis für herausragende Arbeiten auf dem Gebiet der Lithium-Chemie.

2 Sein Werk

Pilot und Graf Schwerin konnten erstmals ein freies organisches Radikal, das Nitroxyl-Radikal Prophyrexid (1a) isolieren. Sie erkannten jedoch nicht den Radikal-Charakter der Verbindung und formulierten sie als (1b).

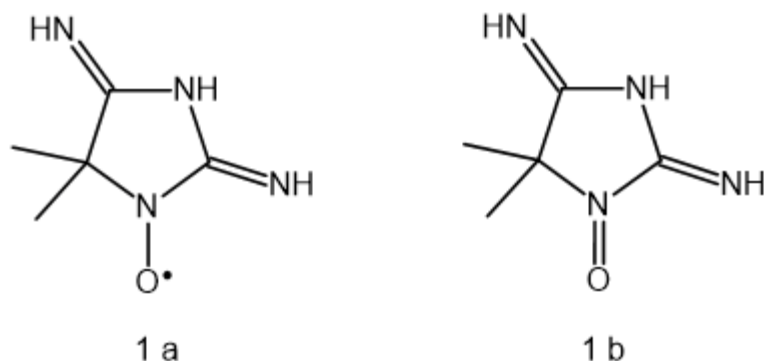


Abb. 2: Struktur-Formel des Nitroxyl-Radikals Prophyrexid

Einer der Gründe warum die Struktur des Triphenylmethyl (2) so schwer bestimmbar war ist dessen ausgeprägte Neigung zur Dimerisierung. Schlenk löste dieses Problem brillant, indem er die Radikale Phenylbis(4-biphenyl)methyl (2a) und Tri(4-biphenyl)methyl (2b) synthetisierte. Letzteres wurde als schwarze, kristalline Substanz erhalten, die in der schwarzen Lösung fast vollständig dissoziiert vorliegt. Als Beweis führte er die Reduktion des Triphenylmethyl-Kations zum Triphenylmethyl-Radikal an. Dadurch wurden alle Zweifel an der Existenz des Radikals ausgeräumt.

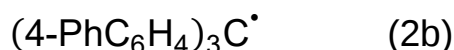
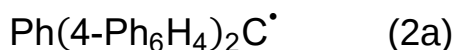
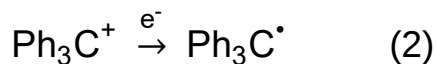


Abb. 3: Herstellung des Triphenylmethyl-Radikals (2). Rationelle Formel des Phenylbis(4-biphenyl)methyl- (2a) und Tri(4-biphenyl)methyl-Radikals (2b)

Des Weiteren untersuchte er die Radikal-Struktur des Ketyls. Dieses wurde später weltweit berühmt als Indikator für Feuchtigkeit in Lösemitteln.

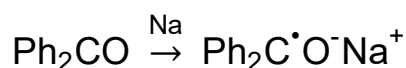


Abb. 4: Herstellung des Ketyl-Radikal-Anions

1915 publizierte Schlenk und Brauns ihre Arbeit über das erste stabile Diradikal (Schlenk-Kohlenwasserstoff)

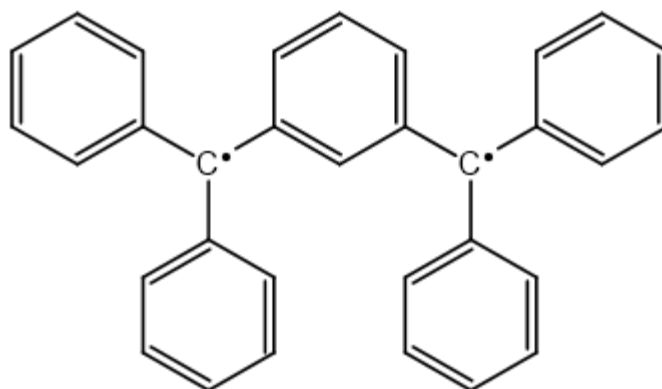


Abb. 5: Schlenk-Kohlenwasserstoff

Zwei Jahre später berichteten Schlenk und Holtz über die Herstellung der ersten Organolithium-Verbindungen MeLi, EtLi und PhLi aus den Quecksilber-Derivaten durch Austausch-Reaktion unter der Bildung von Lithiumamalgam. Eigenschaften: Methyllithium verbrennt an der Luft mit leuchtend roter Flamme und goldfarbenem Funken-Regen.



Abb. 6: Herstellung einer Organolithium-Verbindung

In Wien arbeitete er weiter an Triarylmethyl- und anderen Radikalen. Dort beschrieb er die Synthese des Pentaphenylethyl-Radikals.



Abb. 7: Rationelle Formel des Pentaphenylethyl-Radikals

Eine weitere große Leistung war die Herstellung und Untersuchung kristalliner Enolate.

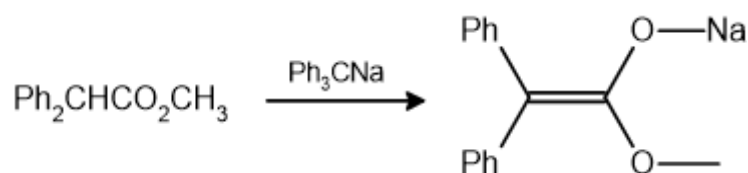


Abb. 8: Herstellung kristalliner Enolate

Zusammenfassung: Wilhelm Schlenk war einer der fähigsten Chemiker im ersten Drittel des 20. Jahrhunderts. Seine Arbeit wurde schon zum Beginn seiner wissenschaftlichen Karriere anerkannt. So spielten beispielsweise die beiden Radikale Tris(4-biphenyl)methyl und Benzophenonnatrium eine wichtige Rolle bei der Entwicklung der Theorie der Elektronenpaar-Bindung durch Gilbert N. Lewis. Eines der von Schlenk beschriebenen Diradikale wurde von Erich Hückel verwendet, als er über die Anwendung der Hund'schen Regel auf Diradikale nachdachte. Zudem wurde er für seine wissenschaftlichen Arbeiten über freie Radikale und metallorganische Verbindungen und besonders die nach ihm benannte Technik beim Umgang mit luftempfindlichen Substanzen bekannt.

Abschluss: Nicht nur als großartiger Wissenschaftler, sondern auch als Mann mit Mut und Integrität, der seine hohe gesellschaftlichen Stellung riskierte, indem er dem nationalsozialistischen Regime Widerstand leistete, sollte Wilhelm Schlenk in Erinnerung bleiben. Er sollte ein Vorbild für die Wissenschaftler aller Länder sein, denen er zeigte, dass das Streben nach Wissen nicht von der Pflicht entbindet, moralische Prinzipien zu verteidigen.

Quellen:

1. Tidwell, Th. T.; Angew. Chemie 2001, 123, 343-344
2. Organikum, WILEY-VCH Verlag GmbH u. Co. KGaA 2004, 22. Auflage
3. <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2008/January/ClassicKitSchlenkApparatus.asp>; 18. Juni 2012 (31 weitere Quellen)