

Eine Geschichte des Diborans**

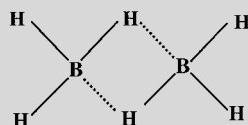
Pierre Laszlo*

Wie Ferrocen^[1] wurde Diboran, B_2H_6 , zuerst „traditionell“, in Übereinstimmung mit den üblichen paradigmatischen Regeln der Strukturchemie von Molekülen formuliert. Die Formel war jedoch falsch. Die Korrektur ergab eine äußerst ungewöhnliche Wiedergabe der Bindungsverhältnisse. Wie im Fall von Ferrocen wurde dadurch ein neues Kapitel der Chemie aufgeschlagen, das im Jahr 1976 mit der Verleihung des Nobel-Preises an William N. Lipscomb für „seine Strukturuntersuchungen an Boranen, die die Problematik der chemischen Bindung erhellten“ einen würdigen Abschluss fand.

Ich will hier nur einige Begebenheiten in der Geschichte des Diborans hervorheben. Erste Episode: Im Jahre 1937 führte ein ehemaliger Schüler von Linus Pauling, Simon H. Bauer – ein hervorragender Physikochemiker, der sich noch mit 88 Jahren an der Cornell University aktiv der Forschung widmet – Elektronenbeugungsexperimente an Diboran durch; diese Untersuchungsmethode hatte er am California Institute of Technology bei Pauling erlernt. Aufgrund der Ergebnisse dieser Untersuchungen formulierte er Diboran in Analogie zum Ethanmolekül als $H_3B \cdot BH_3$.^[2] 1942 bekräftigte Bauer noch einmal seine Ansicht, dass Diboran eine dem Ethan analoge Struktur habe.^[3]

Zweite Episode: Ungefähr zur gleichen Zeit, Anfang der vierziger Jahre, beschäftigte sich H. I. Schlesinger, ein Chemieprofessor an der Universität von Chicago, ebenfalls mit Borverbindungen. Einer der Gründe hierfür war seine Mitwirkung am Manhattan-Projekt: Man hoffte, die Trennung der Uranisotope mit Hilfe solcher Derivate durchführen zu können. Jedenfalls zeigte Schlesinger großes Interesse an der Struktur von Diboran. Deshalb schrieb Schlesinger am 3. Januar 1941 an Linus Pauling:^[4]

„As a result of our work on the metallo borohydrides I definitely feel that a structure for diborane quite different from those generally proposed, would aid in correlating many of the observations we have made. ... Curiously enough I have just now received a reprint of a Russian article on hydrides of boron ... I gather from some of the formulae in the article that the author has come to a conclusion very similar to mine. The structure I have in mind is a bridge structure, in which the two boron atoms are joined to each other through an unusual type of hydrogen bond, perhaps best represented by the following formula:“



Heute wissen wir, dass Schlesinger die korrekte Struktur von Diboran beschrieben hat. Folglich hätte ihm für seinen Strukturvorschlag eigentlich auch Anerkennung gebührt.

Die dritte Episode war kurz. Pauling schrieb umgehend am 7. Januar 1941 zurück:^[4]

„I do not feel very friendly toward the structure which you mention in your letter for the diborane molecule. So long as the suggested structure remains vague and indefinite, it is not easy to say that it is eliminated by electron diffraction data or other data. However, the force constant for the B–B vibration is I think much stronger than would be expected for a structure of this type, in which there is no direct B–B bond.“

Mit anderen Worten, Pauling hat zu diesem Zeitpunkt, trotz seiner beachtlichen Kenntnisse in der Strukturchemie, nicht nur die von Schlesinger gefundene korrekte Struktur des Diborans verworfen, sondern hat ihn indirekt auch davon abgebracht, die Struktur zu veröffentlichen. Wie schade!^[5] Als Schlesinger seine Arbeiten veröffentlichte, leitete er die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Borhydride von einer Ethan-artigen Struktur mit Bor-Wasserstoff-Bindungen ab, die Elektronenmangel aufweisen.^[6]

Die vierte Episode folgte wenig später. H. Christopher Longuet-Higgins war gerade in seinem zweiten Studienjahr am Balliol College in Oxford, als er sich mit dem Diboran-Problem befasste. Nach dem Studium der Ergebnisse aller physikalischen Untersuchungen und nachdem er sich eine passende theoretische Beschreibung überlegt hatte, postu-

[*] Prof. P. Laszlo
Institut de chimie
Université de Liège au Sart-Tilman
4000 Liège (Belgien)
und
Département de chimie
Ecole Polytechnique
91128 Palaiseau (Frankreich)
Fax: (+ 33) 5-65 728404
E-mail: clouds-rest@wanadoo.fr

[**] Ich danke dem Ava Helen and Linus Pauling Archive an der Oregon State University in Corvallis, Oregon, und seinem Direktor Clifford Mead für die Einsicht in Paulings Korrespondenz sowie Professor Roald Hoffmann für hilfreiche Diskussionen.

lierte er die gleiche wasserstoffverbrückte Diboranstruktur, die auch Schlesinger zunächst angenommen hatte. Sein gemeinsam mit R. P. Bell, einem angesehenen Physikochemiker am Balliol College, verfasster Artikel erschien 1943 im *Journal of the Chemical Society*.^[7] Longuet-Higgins sollte später einer der weltweit führenden Wissenschaftler auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie werden.

Es gibt sogar noch eine Vorgeschichte (wie dies bei wissenschaftlichen Entdeckungen beinahe immer der Fall ist^[8]): Die wasserstoffverbrückte Struktur von Diboran wurde bereits 1921 von Dilthey vorhergesagt,^[9] und darauf bezogen sich in den frühen vierziger Jahren russische Wissenschaftler^[10, 11] (Schlesinger erwähnte dies in seinem Brief an Pauling).

Die fünfte Episode sah die Bestätigung des Strukturvorschlags von Schlesinger, Longuet-Higgins und anderen (wie Dilthey und den russischen Forschern). Price bestätigte 1947–1948 die Resultate früherer (1940, 1941) IR-spektroskopischer Untersuchungen von Diboran durch Stitt^[12, 13] und interpretierte sie zugunsten der verbrückten Struktur.^[14, 15] Shoolery lieferte dann den entscheidenden Beweis durch NMR-Experimente.^[16] Drei Theoretiker (Mulliken, Pitzer und Walsh) haben 1946 und 1947 die Diboranstruktur mit dem MO- und dem VB-Modell beschrieben.^[17–19] Im Jahr 1951 führten Hedberg und Schomaker weitere Elektronenbeugungsuntersuchungen durch, deren Resultate eine offene Struktur ausschlossen und nur mit einer wasserstoffverbrückten Struktur in Einklang standen.^[20]

Noch in der zweiten, 1945 erschienenen Ausgabe von *The Nature of the Chemical Bond* widmete Linus Pauling unter Berufung auf G. N. Lewis,^[21] der eine Struktur mit „six electron pair bonds resonating amongst seven positions“ postulierte, und unter Berücksichtigung der frühen Elektronenbeugungsexperimente von S. H. Bauer der Ethan-artigen Struktur von Diboran dreieinhalf Seiten.^[22] Sein Einfluss auf die Strukturchemie war allerdings im Schwinden begriffen: Mit treffenden Worten hat Mary Jo Nye erklärt, sein VB-Ansatz zur Beschreibung der Molekülstruktur „earned most chemists‘ allegiance, at least up until 1940“.^[23]

Die Geschichte des Ferrocens^[1] und die des Diborans ähneln sich sehr. Beide Geschichten beschreiben wissenschaftliche Revolutionen im Sinne Kuhns.^[24] Beide Verbindungen waren Anomalien innerhalb bestehender Paradigmen. Die Darstellung ihrer Struktur gehörte nicht „conventional wisdom“, um den von Galbraith geprägten Ausdruck^[25] zu gebrauchen. Sie litten demzufolge an einem Geburtsfehler. Beide Verbindungen wurden unter großen Opfern in das existierende Wissen aufgenommen, und ihre Formeln stimmten mit den Resultaten einiger Experimente nicht überein, weil manche Daten aufgrund paradigmatischer Vorgaben versehentlich falsch interpretiert wurden.

Beide Geschichten sind unvereinbar mit der für einen Wissenschaftssoziologen wie Bloor zentralen Vorstellung von einem Symmetrieprinzip.^[26] Nach diesem methodologischen Edikt sollte der Wissenschaftshistoriker oder -soziologe beiden Theorien die gleiche Würdigung zukommen lassen, ganz gleich, ob sie nun Gewinner oder Verlierer sind. Aber sowohl im Fall des Ferrocens^[1] als auch im Fall des Diborans zeigt sich eine eklatante Dissymmetrie. Die ersten, die diese Verbindungen untersuchten, konnten sich nicht dazu durchringen,

die richtige Struktur zu erkennen, geschweige denn zu akzeptieren, weil das existierende Wissen dies nicht erlaubte. Um eine korrekte Formulierung zu ermöglichen, mussten zwei Dinge geschehen: Eine theoretische Beschreibung der neuartigen Verbindung musste angeboten werden, und die Untersuchungsergebnisse, die früher vernachlässigt worden waren, weil sie nicht mit der postulierten Struktur in Einklang standen, mussten wieder hervorgeholt werden. Als empirischer Naturphilosoph muss ich Thomas Kuhn eine gültige Beschreibung der Vorgänge zubilligen und erlaube mir, mit Bloors Symmetrieprinzip nicht übereinzustimmen: In beiden Fällen war der Unterschied zwischen der Gewinner- und der Verliererseite weder historisch absehbar noch sozial bestimmt.

- [1] P. Laszlo, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 123.
- [2] S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1096.
- [3] S. H. Bauer, *Chem. Rev.* **1942**, *31*, 46.
- [4] Dieser Brief befindet sich im Pauling-Archiv der Oregon State University in Corvallis.
- [5] Umso mehr, da die VB-Theorie eine ausgezeichnete Beschreibung der Diboranstruktur liefert, indem sie die starke B-B-Bindung gut berücksichtigt. Pauling irrte sich auch in einer Anmerkung: Das Kraftfeld ist überbewertet, und die Molekülschwingungen können ohne eine B-B-Bindung angepasst werden. Ich danke Roald Hoffmann für diese Klarstellung.
- [6] H. I. Schlesinger, A. B. Burg, *Chem. Rev.* **1942**, *31*, 1. Die dogmatische Behauptung von Alfred Stock, Diboran habe eine Ethan-artige Struktur, hat ebenfalls einen langen Schatten geworfen.
- [7] H. C. Longuet-Higgins, R. P. Bell, *J. Chem. Soc.* **1943**, 250.
- [8] Ein Beispiel: Bernal und Kauffman haben (auch experimentell!) nachgewiesen, dass Edith Humphrey während ihrer Doktorarbeit bei Alfred Werner in Zürich enantiomerenreine Kristalle produzierte. Werner kam niemals auf die Idee, an diesen Kristallen polarimetrische Messungen durchzuführen. Hätte er es getan, hätte er einen eindeutigen Beweis für die Richtigkeit seiner Koordinationstheorie, die ihm den Nobel-Preis einbrachte, erhalten: I. Bernal, G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* **1987**, *67*, 604; I. Bernal, *The Chemical Intelligencer* **1999**, *28*–*31*. Zu Priorität und Mehrfach-Entdeckungen siehe: P. Laszlo, *La découverte scientifique*, PUF, Paris, **1999**.
- [9] W. Dilthey, *Z. Angew. Chem.* **1921**, *34*, 596.
- [10] B. V. Nekrassov, *J. Gen. Chem. URSS* **1940**, *10*, 1021; B. V. Nekrassov, *J. Gen. Chem. URSS* **1940**, *10*, 1156.
- [11] Y. K. Syrkin, M. E. Dyatkina, *Acta Physicochim. URSS* **1941**, *14*, 547. Diese weitsichtigen und mutigen Wissenschaftler mussten infolge der berüchtigten Resonanztheorie-Konferenz und dem damit verbundenen Skandal im Jahr 1951 viel erdulden (Roald Hoffmann, persönliche Mitteilung).
- [12] F. Stitt, *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 981.
- [13] F. Stitt, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 780.
- [14] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 614.
- [15] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 894.
- [16] J. N. Shoolery, *Discuss. Faraday Soc.* **1955**, *19*, 215.
- [17] R. S. Mulliken, *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 207.
- [18] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *67*, 1126.
- [19] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1947**, 89.
- [20] K. Hedberg, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1482.
- [21] G. N. Lewis, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 17.
- [22] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA, **1945**, S. 259.
- [23] M. J. Nye, *Before Big Science. The Pursuit of Modern Chemistry and Physics 1800–1940*, Twayne & Prentice Hall International, New York, **1996**, S. 184.
- [24] T. S. Kuhn, *The Structure of Scientific Revolutions*, University of Chicago Press, **1996**.
- [25] J. K. Galbraith, *The Affluent Society*, Houghton Mifflin, Boston, MA, USA, **1958**.
- [26] D. Bloor, *Knowledge and Social Imagery*, University of Chicago Press, Chicago, **1976** (2. Ausgabe mit neuem Vorwort, **1991**).