

Kontroversen in der Chemie: Was gilt als Beweis? – Zwei Studien zur Struktur von Molekülen**

Jay A. Labinger* und Steve J. Weininger*

Stichwörter:

Isomere · Stereochemie · Strukturaufklärung · Wissenschaftsgeschichte

Überblick

„Die Fakten sprechen für sich.“ Nun ... das stimmt in der Wissenschaft wie im Leben manchmal, aber häufig auch nicht. Bereits die Generierung von „Fakten“ aus wissenschaftlichen Daten kann umstritten sein, sodass schon in diesem Stadium eine allgemeine Zustimmung zu den „Fakten“ alles andere als selbstverständlich ist. Aber auch wenn es sie gibt, bleibt die Einschätzung der Bedeutung der Fakten eine Interpretation, die häufig zu Uneinigkeit oder Schlimmerem führt. Kurz gesagt bietet die gängige wissenschaftliche Praxis genügend Gelegenheit für Kontroversen; tatsächlich sind die Wissenschaftler rar, die einer heftigen wissenschaftlichen Kontroverse nicht über Monate oder gar Jahre gefolgt sind oder sogar an ihr beteiligt waren.

Gerade weil Kontroversen ein zentrales Element der Naturwissenschaften sind, haben unsere Kollegen von der Wissenschaftsforschung – Wissenschaftshistoriker, -philosophen und -soziologen – Kontroversen in zunehmendem Maß untersucht, um herauszufinden, was diese über den wissenschaftlichen Prozess an sich aussagen.^[1] Unter diesen Kolle-

gen wächst der Konsens, dass Kontroversen nicht nur ein Charakteristikum der Naturwissenschaften sind, sondern dass sie sogar essenziell für deren Weiterentwicklung sind. Als praktizierende Chemiker sind wir weder überrascht noch schockiert oder verlegen angeichts der Rolle, die Kontroversen in der Entwicklung unserer Disziplin gespielt haben. Als akademische Lehrer des Fachs Chemie sind wir dagegen beunruhigt darüber, wie dieser Aspekt vor unseren Studenten und sogar vor unseresgleichen verborgen wird. Es scheint fast, als gäbe es eine „Verschwörung“, die Tatsache zu verschleiern, dass die Chemie ein offenes und dynamisches Netzwerk aus Untersuchungen ist, und sie stattdessen als eine geschlossene, statische Sammlung von Fakten zu präsentieren. Naive Studenten und Laien sehen deshalb die Naturwissenschaften häufig als unerschütterliche Maschine an, die regelmäßig sauber verpackte Portionen unvergänglicher Wahrheit auswirft, eine Sicht, die ihnen nicht gut tut.^[2]

Im Folgenden erklären wir, warum dieses sanfte, saubere Bild der Wissenschaft Studenten, Wissenschaftlern und der Wissenschaft selbst einen schlechten Dienst erweist, und stellen eine mögliche Abhilfe vor, die wir verwendet haben: eine Reihe von Fallstudien zu chemischen Kontroversen. Der Anreiz, das in diesem und weiteren geplanten Beiträgen beschriebene Material zu sammeln und zu ordnen, entstand während der Vorbereitung einer Vorlesung für Studenten mit Natur- oder Ingenieurwissenschaften als Hauptfach.^[3] Allerdings sind die Lücken, die mit diesem Material gefüllt werden sollen, nicht nur an den Universitäten, sondern

allgemein in den gebildeten Bevölkerungsschichten weit verbreitet.

Wir möchten auch auf einige kürzlich – unter anderem in dieser Zeitschrift – erschienene Beiträge hinweisen, deren Themen Kontroversen in der Chemie sind und die von Chemikern für Chemiker geschrieben wurden: ein neues Buch von Jerom Berson, das sich mit verschiedenen chemischen/philosophischen Kontroversen beschäftigt,^[4] eine Übersicht über literarische Reaktionen auf Fritz Haber und dessen Rolle in der chemischen Kriegsführung,^[5] eine Be trachtung darüber, wer welchen Anteil an der Erklärung der Struktur von Ferrocen hatte,^[6] und eine Untersuchung über die Rolle und Bedeutung von Ockhams Rasiermesser in der Chemie.^[7] Die letztgenannte Veröffentlichung wurde in etwa 30 Forschungsberichten zitiert, was uns in unserem Glauben bestärkt hat, dass das Berücksichtigen derartiger Überlegungen tatsächlich einen positiven Einfluss auf die wissenschaftliche Praxis haben kann.

Reale versus idealisierte Wissenschaft

Schon lange macht man sich in der Wissenschaftspolitik Sorgen wegen der kleinen Zahl an Studenten, die sich entschließen, eine Naturwissenschaft zu ihrem Beruf zu machen, und wegen der geringen wissenschaftlichen Kenntnisse der Allgemeinbevölkerung. Für beides gibt es zweifellos eine Vielzahl an Gründen, doch wir glauben, dass ein Aspekt in beiden Fällen eine Rolle spielt: die Art, wie Naturwissenschaften häufig gelehrt werden. Mehrere Jahrzehnte an Forschung haben die Dis-

[*] Dr. J. A. Labinger
Beckman Institute
California Institute of Technology
139-74, Pasadena, CA 91125 (USA)
Fax: (+1) 626-449-4159
E-mail: jal@its.caltech.edu

Prof. S. J. Weininger
Worcester Polytechnic Institute
Worcester, MA 01609-2280 (USA)
Fax: (+1) 508-831-5933
E-mail: stevejw@wpi.edu

[**] Kontroversen in der Chemie, Teil 1.

krepanz zwischen dem „Gerippe“, das Studenten als „die wissenschaftliche Methode“ vermittelt wird, und der tatsächlichen wissenschaftlichen Praxis enthüllt. Diese Diskrepanz ist praktizierenden Wissenschaftlern nicht neu, aber die Präsentation von Wissenschaft hat häufig nichts mit der Praxis gemein. Thomas Kuhns Charakterisierung der Wissenschaftspädagogik, die vor 45 Jahren geschrieben wurde, trifft nach wie vor zu:

„Except in their occasional introductions, science textbooks do not describe the sorts of problems that the professional may be asked to solve and the variety of techniques available for their solution ... Even the most faintly liberal educational theory must view this pedagogic technique as anathema ... and yet we must recognize ... [that] education in the natural sciences ... remains a dogmatic initiation in a pre-established tradition that the student is not equipped to evaluate.“^[8]

Auch wenn „Fakten“ sicher für jede Diskussion in den Wissenschaften von zentraler Bedeutung sind, bewirken Präsentationen, die auf die Herstellung von Zusammenhängen verzichten und damit die Wahrnehmung der wissenschaftlichen Realität als komplexes und manchmal chaotisches Geschäft^[9] unterdrücken, dass sich viele – häufig bereits sehr früh – vollständig von den Naturwissenschaften abwenden. Nobelpreisträger Dudley Herschbach bemerkte:

„Many students [in introductory science courses] have told me about a disheartening syndrome: the questions and problems seem to have only one right answer, to be found by some canonical procedure. The student who does not quickly grasp the “right” way, or finds it uncongenial, is soon likely to become alienated from science ... Nothing could be further from what actual frontier science is like.“^[10]

Einer von uns (S.W.) empfindet nach ausgiebigen Erfahrungen im Vermitteln

der Grundlagen der Organischen Chemie dasselbe Unbehagen. Er sieht, wie viele kompetente und fleißige Studenten durch ihre scheinbare Unfähigkeit frustriert werden, Konzepte zu begreifen, die meist nicht nur als logisch, sondern sogar als unausweichlich präsentiert werden. Wären diese Konzepte als die Ergebnisse langen, kollektiven Ringens innerhalb der Chemie und als Gegenstand von Revision oder gar Ablehnung präsentiert worden, wären viele Studenten vielleicht von Entfremdung und Selbstzweifeln verschont geblieben.

Von den Studenten, die sich nicht von der Wissenschaft verabschieden, haben viele weiterhin eine recht verzerrte Vorstellung davon, wie sie wirklich ist. Einer von uns (J.L.) stellte dies erstmals beim Lesen der Bewertungen fest, die Studenten über eine seiner Katalysevorlesungen für Fortgeschritte abgegeben hatten. Bei Vorlesungen, in denen hauptsächlich neuere, noch im Fortgang befindliche Arbeiten vorgestellt werden, bevorzugt J.L. häufig eine Darstellung des Materials in Form von Fallstudien. Zunächst beschreibt er einige der ersten Experimente des Forschungsthemas und erklärt, wie die Ergebnisse zu einem ersten Schluss führten. Danach zeigt er, wie später erhaltene Ergebnisse die Interpretation veränderten usw. Einige Studenten scheinen sich dafür nicht im Geringsten zu interessieren. „Es ist zu verwirrend,“ hieß es in einer Bewertung, „warum können Sie uns nicht einfach die Fakten nennen?“ Diese Antwort war recht überraschend, vor allem für Studenten kurz vor dem Abschlussexamens, die in Kürze in die wirkliche Welt aufbrechen und sich dort mit genau diesen Problemen herumschlagen würden müssen. Vielleicht ist sie aber doch nicht so überraschend, wenn man bedenkt, dass die Naturwissenschaften in der Ausbildung im Wesentlichen als unproblematische Generierung von „Fakten“ dargestellt werden.

Einige Leser könnten meinen, dass es bei vielen dieser Kontroversen am besten sei, sie schlichtweg zu ignorieren, denn sie ins Rampenlicht zu ziehen, würde möglicherweise antiwissenschaftliche Einstellungen fördern. Auch wenn unsere Belegbasis zugegebenermaßen klein ist, stützen die Reaktionen unserer Studenten diese Ansicht überhaupt

nicht. Im Gegenteil: Die Entdeckung, dass Wissenschaft ein menschliches Geschäft ist, hat einige Studenten ermutigt, daran zu glauben, dass gewöhnliche Sterbliche wie sie selbst einen Platz in ihr haben. Weiterhin machte die Erkenntnis, dass die Chemie ein dynamisches, veränderliches und gelegentlich umstrittenes Unterfangen ist, sie als Berufswahl interessanter, und wir hegen die (vielleicht unbescheidene) Hoffnung, dass diese Studenten damit sogar bessere Wissenschaftler werden. Einer schrieb:

„I have come to realize that this whole course has changed my outlook on science. I had always assumed that it was straightforward research in black and white that led to definitive answers. I realize in reading all of these articles that it's not as cut and dried ... This has also taught me to see that there is more to science than meets the eye. Although I found it difficult not to take sides on a particular issue that I felt strongly about, I have learned that a critical eye is very necessary in analyzing scientific work.“

Unserer Meinung nach ist das Problem des wissenschaftlichen Kenntnissstands eines, das über die Unterscheidung zwischen Wissenschaftlern und Nichtwissenschaftlern hinausgeht. Wissenschaftler haben vielleicht ein größeres Wissen, wenn es um wissenschaftliche Tatsachen und Methoden geht, aber es ist nicht klar, ob sie zu Beginn ihres Berufswegs ein tieferes Verständnis für die komplexe Realität der Wissenschaft haben als Nichtwissenschaftler.

Kontroversen als Fallstudien: ein Fenster zur wirklichen Chemie

Ein häufig verschriebenes Gegenmittel gegen die genannten Probleme ist die Verwendung historischen Materials bei der Ausbildung von Wissenschaftlern. Vor mehr als einem Jahrzehnt riet die American Association for the Advancement of Science (AAAS) Folgendes:

„Science courses should place science in its historical perspective. Liberally educated students—the science major and the non-major alike—should complete their science courses with an appreciation of science as part of an intellectual, social, and cultural tradition ... Science courses must convey these aspects of science by stressing its ethical, social, economic, and political dimensions.“^[11]

Allerdings stoßen Versuche, derartige Empfehlungen umzusetzen, auf Schwierigkeiten. Zunächst einmal scheint unter den Wissenschaftsforschung Betreibenden der Glaube weit verbreitet, dass die Geschichte der Chemie nur sehr wenige allgemeine Einsichten in die grundlegenden Abläufe der Naturwissenschaften liefern kann. Diese Ansicht wird auch von vielen Naturwissenschaftlern geteilt. So empfiehlt der Bericht der AAAS zehn „bedeutende Entdeckungen und Veränderungen, die die Entwicklung und die Auswirkungen wissenschaftlicher Kenntnisse verdeutlichen“ zur Einführung einer historischen Sichtweise in die naturwissenschaftliche Lehre. Von diesen fällt nur eine – die Erhaltung der Materie – wenigstens teilweise in den Bereich der Chemie.

Die Herausforderung besteht demzufolge darin, historisches Material so zu verwenden, dass es der vielschichtigen Realität der Chemie gerecht wird. Dies lässt sich sicherlich nicht dadurch erreichen, dass neben die Standardparade chemischer Fakten und Algorithmen eine gleichermaßen phantasielose Parade aus Namen und Daten gesetzt wird. Vielmehr muss das Ziel die Bedeutung der Relevanz chemischer Entwicklungen für weiter gefasste intellektuelle Themen sein, sodass

„... the history of chemistry is no longer seen as a single main line of advance, with regrettable detours like that through the phlogiston theory. Past controversies must be seen as involving choice between live options; theories must be judged according to the information available, and the canons agreed upon, at the time they were proposed.“^[12]

Unser Ansatz, dieser Herausforderung gerecht zu werden, beruht auf dem Zusammentragen einiger Kontroversen als Fallstudien, die in diesem und weiteren geplanten Beiträgen beschrieben werden und die die Aufmerksamkeit von Chemikern wie Nichtchemikern beanspruchten oder noch beanspruchen. Dabei wird die Zeit vom 18. Jahrhundert bis zur Gegenwart abgedeckt, und es wird gezeigt, dass Kontroversen in der Chemie weder nur für die Vergangenheit noch nur für die Gegenwart besonders charakteristisch sind. Wir meinen, dass es sehr wichtig ist, historische Debatten nicht als etwas qualitativ anderes als gegenwärtige Kontroversen zu präsentieren – schließlich heißt es: Die Geschichte fängt mit dem Gestern an. Auch bemühen wir uns, sowohl den technischen Aspekten als auch dem Kontext gerecht zu werden, und wir wollen die klare Trennung zwischen Wissenschaft und Kontext in Frage stellen. Darüber hinaus hoffen wir, die Dringlichkeit und sogar die Dramatik wieder aufleben lassen zu können, die derartige Ereignisse begleiteten und sie für die weitere Entwicklung der Chemie, manchmal gar der ganzen Welt, zu entscheidender Bedeutung erhoben. Diese Dispute führten zu intensiven Forschungsanstrengungen und starken Gefühlen bei vielen intelligenten Menschen – Herauszufinden warum kann nur zum besseren Verständnis der Chemie beitragen.

Das Wesen von Beweisen und deren saubere Auslegung waren zu jeder Zeit eine der Hauptsorgen aller modernen Wissenschaften, und die Chemie ist hier keine Ausnahme. In der Geschichte unserer Wissenschaft kam es deshalb zu vielen intensiven Kontroversen. Wir untersuchen hier zwei zeitlich deutlich getrennte Fälle, die sich anscheinend auch inhaltlich stark unterscheiden, vielleicht aber doch nicht so verschieden sind, wie es den Anschein hat. Zunächst betrachten wir die Debatte rund um die Geburt der Stereochemie, die nicht nur von beträchtlichem historischem Interesse ist, sondern auch Fragen aufwarf, die uns heute noch beschäftigen. Danach wenden wir uns einer neueren Kontroverse zu, der über die Bindungslängenisomerie.

Fall 1: Das Wesen und die Interpretation von Belegen bei der Entdeckung der Stereoisomerie

Justus Liebigs Analysenmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (1830), Edward Franklands Formulierung des Valenzkonzepts (1852) und die Reform der Atomgewichte in den 1860er Jahren lieferten den notwendigen Unterbau für die Strukturtheorie organischer Verbindungen. Basierend auf der angenommenen Vierbindigkeit des Kohlenstoffatoms und auf dessen Ketten bildenden Eigenschaften ermöglichte die Strukturtheorie den Chemikern, sich alle Konstitutionsisomere vorzustellen, die mit einer gegebenen Summenformel gebildet werden können. So war die Synthese des bis dahin unbekannten $C_4H_{10}O$ -Isomers *tert*-Butylalkohol durch Alexander Michailowitsch Butlerow im Jahr 1864 eine beeindruckende Bestätigung der Strukturtheorie.

In den 1870er Jahren gewann diese Theorie in den großen europäischen Chemiezentrinen, besonders in Deutschland und Großbritannien, immer mehr Anhänger. Doch so leistungstark sie auch war, sie konnte nur auf die Ergebnisse von Elementaranalysen und chemischen Reaktionen zurückgreifen, um die Resultate zu verifizieren, die mit den chemischen Strukturformeln symbolisiert wurden. Damals stellten diese Formeln für viele Chemiker die Grenze dessen dar, was chemische Methoden über chemische Strukturen entdecken können. Schließlich standen ihnen in jener Zeit nur wenige experimentelle Techniken zur Verfügung; vor allem fehlten Methoden, die einen direkten Blick auf die räumliche Anordnung von Atomen in Molekülen ermöglichten. So stellte sich die Frage von selbst: In welchem (wenn überhaupt!) Ausmaß sollten Schlussfolgerungen aus chemischen Methoden, besonders die Existenz oder Nichtexistenz von Isomeren, als akzeptierbare Belege für die Struktur einer Verbindung gelten?

Man kann das Dilemma der Strukturchemie am Beispiel einer versiegelten Stromversorgungseinheit veranschaulichen, die durch einen Stromkreis (die Strukturformel) repräsentiert wird. Der Stromkreis zeigt eindeutig die Verbindungen zwischen den Komponenten

in der Stromversorgungseinheit (in unserem Fall sind dies die Atome), er zeigt aber nicht, wie sie relativ zueinander angeordnet sind. Um irgendwelche Informationen darüber zu erhalten, muss die Stromversorgungseinheit (unser Molekül) auseinander genommen werden, was sehr wohl ein Umsortieren der Komponenten bewirken kann. Tatsächlich führte die Erkenntnis, dass Moleküle dynamische Objekte sind, die schnelle intramolekulare Bewegungen ausführen, zu der Frage, ob es überhaupt jemals möglich sein werde, eine dreidimensionale Molekülstruktur zu erhalten.

Die Frage war natürlich Gegenstand von Spekulationen und so gab es von einigen Vorschlägen für molekulare Anordnungen. Ein solcher Vorschlag konnte allerdings für die Reputation als Wissenschaftler nachteilig sein. Für viele Chemiker jener Zeit war Spekulation ein als abschätziger empfundener Begriff – es erhob sich damit das Gespenst der inbrünstig verachteten Naturphilosophie. Die unter den Chemikern in den 1860er und 1870er Jahren vorherrschende Stimmung war von einem fein austarierten Gleichgewicht aus Optimismus und Vorsicht geprägt (eine Mischung aus einem Sinn für Fortschritt und einem Bewusstsein für Grenzen). Dieses Gleichgewicht sollte bald gestört werden.

Im Jahr 1874 wurden gleichzeitig, aber unabhängig voneinander zwei wegweisende Arbeiten publiziert, die zu den „Gründungsdokumenten“ der Stereochemie wurden, und zwar von Joseph Achille Le Bel und Jacobus Henricus van't Hoff.^[13] Trotz unterschiedlicher Traditionen und Ansätze waren sich der französische und der niederländische Chemiker in einem entscheidenden Punkt einig: dass die optische Aktivität organischer Verbindungen von molekularer Asymmetrie herrührt. Auch waren sie beide der Meinung, dass das Vorhandensein eines Kohlenstoffatoms, das tetraedrisch von vier verschiedenen Substituenten umgeben ist, für das Auftreten von Asymmetrie ausreiche. Le Bel, der sich dem Problem auf allgemeine Weise und mit Geometriebetrachtungen näherte, scheint sich nicht sicher gewesen zu sein, ob die optische Aktivität das Vorhandensein eines tetraedrisch umgebenen Atoms belege

oder dieses benötige.^[14] Van't Hoff war dagegen ein großer Realist, und dies sowohl ontologisch (er glaubte an die physische Existenz von Atomen und Molekülen) als auch erkenntnistheoretisch (er glaubte, dass die dreidimensionalen Anordnungen von Atomen in Molekülen bestimbar sind). Angeichts der zur Verfügung stehenden Belege musste sich van't Hoff allerdings auf induktive Argumente verlassen. Er wies darauf hin, dass alle natürlich vorkommenden optisch aktiven Substanzen, deren Strukturen als recht gesichert galten, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, und nannte etwa Milchsäure, Äpfelsäure, Asparaginsäure sowie einige Kohlenhydrate. Van't Hoff bemerkte weiter, dass die optische Aktivität verschwindet, wenn die Asymmetrie zerstört wird (etwa durch Umwandlung von Äpfelsäure in Maleinsäure).

Da induktive Argumente sehr verwundbar sind – eine einzige Ausnahme genügt –, versuchte van't Hoff, Ausnahmen frontal anzugehen. Dabei konzentrierte er sich hauptsächlich auf die Verbindungen, von denen bekannt war, dass sie asymmetrisch substituierte Kohlenstoffatome enthalten, und die dennoch optisch inaktiv sind, und lieferte drei mögliche Erklärungen:

- Die Verbindung, um die es geht, ist in Wahrheit eine äquimolare Mischung optischer Isomere, die nicht getrennt werden können.
- Die inhärente optische Aktivität der Verbindung ist klein oder lässt sich wegen Löslichkeitsproblemen nicht einfach messen.
- Das Vorhandensein eines asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatoms könnte für optische Aktivität nicht ausreichen, da diese auch vom „Charakter“ der an dieses Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen abhängen könnte (*meso*-Verbindungen wären ein klarer Fall, allerdings gab van't Hoff keine solchen Beispiele an).

Van't Hoff wagte auch einige auf seiner Hypothese basierende Vorhersagen – etwa, dass der optisch aktive Amylalkohol die Struktur $C_2H_5(CH_3)CHCH_2OH$ haben und dass 2-Butanol der einfachste optisch aktive Alkohol sein müsse. (Chancels Behauptung, einen optisch aktiven Propylalko-

hol isoliert zu haben, wurde mit der Begründung widersprochen, dass eine Verunreinigung die optische Aktivität verursache. Wie bei so vielen chemischen Kontroversen spielte die Reinheit der Verbindungen also auch hier eine zentrale Rolle.)^[13b]

Van't Hoffs Behauptungen waren aus mindestens drei Gründen strittig: wegen der Relevanz der zum Beweis vorgebrachten Belege, der Verträglichkeit seiner Theorie mit den damaligen Vorstellungen über die Natur der Moleküle und der Art, wie er seine Argumente vortrug. Er wurde so zum Blitzableiter der folgenden Kontroverse. Bedenkt man den Widerstand, den seine Hypothesen schließlich generierten, ist es bemerkenswert, dass es mehrere Jahre brauchte, bevor der Blitz einschlug. Als er es dann tat, war er von einem heftigen Donner begleitet – Hermann Kolbes berüchtigter Schmährede, in der er van't Hoff als Phantast bezeichnete, der keinen Sinn für exakte chemische Forschung habe und sich seine Theorien auf dem chemischen Parnass ausgedacht habe, auf den ihn Pegasus gebracht habe.^[15] Van't Hoff, der zu diesem Zeitpunkt noch recht unbekannt war, war gewieft genug zu erkennen, dass die Maßlosigkeit von Kolbes Angriff seinen bis dahin überschienenen Hypothesen die nötige Aufmerksamkeit verschaffen würde, und er druckte Kolbes Schimpftirade in der Ausgabe seiner Streitschrift von 1877 und in später folgenden deutschen Ausgaben ab.

Dieser Vorfall war in mehrrelei Hinsicht nachteilig. Es entstand der Eindruck, dass Kolbe ein Obskurant und Narr war, was sicher nicht zutrifft.^[16] Das wiederum hatte zur Folge, dass viele Beobachter späterer Zeiten davon ausgingen, van't Hoffs Gegner hätten für ihre Kritik keine vernünftigen Gründe gehabt. Das war aber nicht der Fall.

Ein Streitpunkt war, was als Beweis gelten solle. Charles Gerhardt, der französische Chemiker, der in der Mitte des 19. Jahrhunderts erheblich zur Akzeptanz der modernen Atomgewichte und zur Entwicklung der Valenznotation beitrug, wollte die Chemiker auf die ausschließliche Verwendung chemischer Beweise festlegen; seiner Meinung nach waren Daten, die durch Methoden wie die Messung der optischen Rotation

erhalten wurden, für die Chemie irrelevant.^[17]

Gerhardt selbst ließ schließlich von dieser Meinung ab, und im letzten Viertel des 19. Jahrhunderts waren die Chemiker dann bereit, die Bedeutung physikalischer Messungen zur Lösung chemischer Probleme anzuerkennen. Tatsächlich argumentierten mehrere von van't Hoff's schärfsten Kritikern, dass seine Postulate gerade wegen der fehlenden Übereinstimmung mit den damals aktuellen physikalischen Theorien mangelhaft seien.^[18] So lieferte die Physik beispielsweise keine Basis, um gerichtete Kräfte wie die zu postulieren, die angeblich tetraedrisch vom Kohlenstoffatom ausgingen. Marcellin Berthelot kritisierte die stereochemische Theorie aus einem anderen Blickwinkel. Seiner Meinung nach versagte sie, weil sie aus der Physik stammende Beweise für den dynamischen Charakter von Molekülen nicht berücksichtigte. Diese Kritik wurde durch Victor Meyers Beobachtung gestützt, dass viele asymmetrische Verbindungen, bei denen ein Wasserstoffatom an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebunden ist, wie bei $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{NO}_2$, nie in die Enantiomere getrennt worden waren. Meyer schrieb dieses Versagen einem – auf die vibratorische Mobilität des leichten Wasserstoffatoms zurückgehenden – sehr schnellen Wechsel zwischen isomeren Formen zu.^[19]

Indem sie auf die Schwierigkeit hinzwiesen, dynamische Prozesse in Strukturhypothesen einzubauen, lenkten Kritiker wie Berthelot die Aufmerksamkeit auf eines der immer noch bestehenden Probleme der chemischen Theorie.^[20] Van't Hoff selbst hatte angemerkt, dass die chemische Theorie des 19. Jahrhunderts entweder die Positionen oder die intramolekularen Bewegungen von Atomen in Molekülen nicht befriedigend beschreiben könne. Allerdings löste sein Vorschlag eines tetraedrischen Kohlenstoffatoms das erste Problem auf Kosten des zweiten, wie ein Historiker scharfsinnig bemerkte.^[21] Der Versuch, diese beiden unverträglichen Anforderungen unter einen Hut zu bringen, führte zu einer Flexibilität der Theorie, die an Selbstwiderspruch grenzte. Das Dilemma wird schön an Alfred Stewarts Abhandlung über die statische und die dynamische Stereochemie deutlich. Er

beginnt seine Darstellung des tetraedrischen Kohlenstoffatoms und der optischen Aktivität so:

„The atoms of a molecule may be supposed to be in a state of continual vibration, but this vibration merely carries them to and fro about some fixed points, so that at any time two atoms are within a certain distance of one another, and their movements never withdraw them from each other to any appreciable extent. It is therefore most convenient to neglect these atomic motions, and deal with the molecule as if it were a series of atoms whose positions with regard to one another vary only during the course of intramolecular reactions.“^[22]

Später, im Zusammenhang mit der Einführung der sterischen Hinderung, fasst Stewart A. W. Hofmanns Arbeiten über die Reaktionen tertiärer Amine mit Alkyliodiden zusammen und postuliert, dass diese und ähnliche Resultate durch die Annahme erklärt werden können, dass in jedem Molekül jedes Atom um ein bestimmtes Zentrum schwingt und *dass die Amplitude der Schwingungen im Vergleich zur Größe des Moleküls nicht vernachlässigbar ist.*^[23] Es wird kein Wort darüber verloren, dass zwischen dieser Hypothese und der am Anfang des Buches ein Konflikt bestehen könnte.

Angesichts der ernsthaften Einwände gegen die grundlegenden Postulate der stereochemischen Theorie, von denen einige durch ihre Verfechter nicht widerlegt werden konnten, stellt sich die Frage, warum überlebte die Theorie dann trotzdem und gewann immer mehr Anhänger? Sicher war die Tatsache, mit dieser Theorie Beobachtungen erklären zu können, die auf keine andere Art überzeugend erklärt werden konnten, ein Hauptgrund, besonders da die Isomerie im Fokus der Organischen Chemie stand. Auch gab es viele experimentelle Ergebnisse, die mit der Vorhersage in Einklang waren; beispielsweise zeigte keine Verbindung ohne asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom optische Aktivität oder ließ sich in optische Antipoden trennen. (Es gab Berichte über optische Aktivität in

symmetrischen Verbindungen wie Styrol, die aber schließlich widerlegt wurden. Auch konnten viele asymmetrische Verbindungen nicht in die Enantiomere getrennt werden, wofür aber experimentelle Schwierigkeiten als Erklärung dienten.)

Weiterhin konnte die stereochemische Theorie in neue und fruchtbare Richtungen erweitert werden. Van't Hoff hatte bereits gezeigt, wie das Postulat eines tetraedrisch umgebenen Kohlenstoffatoms zur Erklärung von Isomerie bei ungesättigten Verbindungen genutzt werden könnte,^[13b] es war aber Johannes Wislicenus, der dieses Modell systematisch auf die geometrische Isomerie bei Alkenen anwandte und daraus Spekulationen hinsichtlich der Mechanismen organischer Additionen und Eliminierungen ableitete. Dies erwies sich allerdings als ein zu großer Schritt; wegen der unglücklichen Wahl einer anscheinend paradigmatischen Additionsreaktion machte Wislicenus einige falsche Vorhersagen über das stereochemische Ergebnis mehrerer Reaktionen, wofür er heftig und berechtigt von Arthur Michael kritisiert wurde.^[24] Die Stereochemie gedieh dennoch.

Welche Schlüsse könnten aus dieser Erzählung gezogen werden? Ein unausweichlicher Schluss ist, dass, ohne Karl Popper nahtreten zu wollen, eine offenbar fruchtbare Hypothese nicht allein durch empirische Gegenbeweise und falsche Vorhersagen niedergemacht wird. Schließlich kann eine Theorie immer angepasst werden, und unbekannte Faktoren können als Entschuldigung für Abweichungen herangezogen werden. Arnold Eiloart beschrieb genau diese Taktik seitens der Anhänger der Stereochemie:

„This discussion [of the catalyzed interconversion of maleic and fumaric acids] illustrates the elasticity of stereochemical theory with regard to these transformations—an elasticity that makes it impossible to crush the theory by the pressure of facts bearing on isolated points, but indicates at the same time a vagueness which only future experiments can diminish. Meanwhile the contest between Wislicenus and his opponents continues.“^[25]

Wie wir zu Beginn unseres Essays andeuteten, standen Auseinandersetzungen über die Art und Relevanz von Beweisen bei dieser Kontroverse im Vordergrund. Mindestens genauso wichtig waren aber die aus diesen Beweisen gezogenen Schlüsse. Es mag für uns heute schwierig sein zu verstehen, wie umstritten die Atomtheorie im 19. Jahrhundert war, besonders in ihrer physikalischen (d.h. realistischen) Form.^[26] Viele (aber längst nicht alle) Stereochemie-Skeptiker entstammten einer älteren Generation,^[27] deren Besorgnisse über „Spekulation“ und „Hypothesen“ in Wahrheit Besorgnisse um den Charakter und den Status der Chemie als Wissenschaft waren.

Die vielen Streitigkeiten des 19. Jahrhunderts über Induktion versus Hypothese drehten sich mehr um die Rhetorik als darum, wie Chemie in der Praxis gemacht wurde.^[28] Doch diese verbalen Schlachten sollten nicht als „rein“ rhetorisch abgetan werden, denn sie liefern wertvolle Einsichten in das, wie Chemiker ihre Wissenschaft und sich selbst sahen. Tatsächlich begannen zunehmend mehr den Wert von Hypothesen öffentlich zu loben, darunter einige prominente Stereochemiker. Bei der Verteidigung seiner Annahmen gegen die Kritik von Wilhelm Lossen machte Wislicenus geltend, dass eine spekulativen Diskussion mehr Klarheit bringen könne als der sichere, zugegeben lange Weg empirischer Forschung.^[29] Van't Hoff wählte das Thema „Vorstellungen in der Wissenschaft“ für seine Antrittsvorlesung an der Universität von Amsterdam.^[30]

„Spekulation“ ist in der Chemie kein Streitgrund mehr, und ein großer Teil der „Unbestimmtheit“ der stereochemischen Theorie wurde mithilfe vieler und hoch entwickelter theoretischer und physikalischer Werkzeuge ausgeräumt. Daher wäre es nur fair zu fragen, ob die in dieser Kontroverse aufgeworfenen Fragen beantwortet sind. Unsere Antwort ist: nicht ganz. So gab es unter Theoretikern intensive Diskussionen darüber, ob es vernünftig sei, von der Chiralität isolierter Moleküle zu sprechen.^[31] Und als Experimentatoren werden wir trotz der vielen verfügbaren Methoden häufig noch überrascht – wie wir am nächsten Fall sehen.

Fall 2: Bindungslängenisomerie – einige Beweise sind gleicher als andere

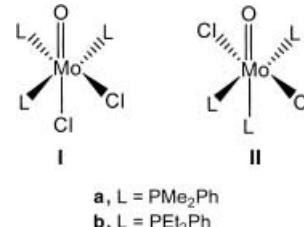
Wir springen nun etwa ein Jahrhundert vorwärts zur Kontroverse um die Bindungslängenisomerie. Auf den ersten Blick scheint diese Geschichte nicht im mindesten mit der vorangegangenen vergleichbar zu sein, besonders mit Blick auf ihre Bedeutung. Das Interesse beschränkte sich im Wesentlichen auf die Anorganiker, der Rest der Chemiekommende nahm die Auseinandersetzung kaum wahr, von den Naturwissenschaftlern en gros ganz zu schweigen. Dennoch sind wir der Meinung, dass hier einige wichtige Lektionen zu lernen sind über die Art akzeptierbarer Beweise und die Beendigung eines Streits mit ihrer Hilfe, die sehr wohl einen Zusammenhang mit der zuvor beschriebenen Begebenheit aufzeigen.

Die Kontroverse drehte sich im Grunde um die Frage, ob zwei Isomere eines Moleküls, die sich im Wesentlichen nur in der Länge einer Bindung unterscheiden, ausreichend stabil (thermodynamisch und kinetisch) sind, um getrennt werden zu können. Dies ist ein Thema von potenziell weit reichender Bedeutung,^[32,33] doch soll es hier nur um diese Überlegungen bei einer bestimmten Art von Verbindungen gehen: bei Metallocokomplexen (sowie einigen Metallschwefelkomplexen). Eine detaillierte Abhandlung wurde vor einigen Jahren von Parkin publiziert;^[34] eine viel kürzere folgt hier.

1970 beschrieben Butcher und Chatt eine Reihe von Oxomolybdänkomplexen, deren Elementaranalysen alle akzeptabel zur Formel $[MoOX_2L_3]$ passten und die entweder blau oder grün waren, je nachdem welcher Phosphanligand L und welcher Halogenid- oder Pseudo-halogenidligand X verwendet wurden; sie wurden für geometrische Isomere gehalten.^[35] In einem Fall ($L = PMe_2Ph$ und $X = Cl$) konnten je nach den Reaktionsbedingungen sowohl blaue als auch grüne Produkte isoliert werden. In Lösung lieferten die beiden Spezies identische UV/Vis- und 1H -NMR-Spektren (Lösungen der grünen Verbindung wechselten rasch die Farbe und wurden blau), aber ihre IR-Banden (bei kristallinen Proben in Nujol) waren verschieden: 943 für die

grüne und 954 cm^{-1} für die blaue Verbindung.

Der Kristallstrukturanalyse zufolge hat das blaue Isomer die *cis-mer*-Konfiguration **Ia**; zunächst postulierte man für das grüne Isomer die *trans-mer*-Konfiguration **II**.^[36] Allerdings ergab die



anschließend durchgeführte Kristallstrukturanalyse an grünem $[MoOCl_2(PMe_2Ph)_3]$ (geeignete Kristalle des grünen $PM\text{e}_2\text{Ph}$ -Analogs ließen sich nicht züchten) dieselbe *cis-mer*-Konfiguration (**Ib**) wie bei blauem $[MoOCl_2(PMe_2Ph)_3]$.^[37] Beim Vergleichen der beiden Strukturen stellte die Forschungsgruppe um Chatt fest, dass die Rotationsorientierung der organischen Gruppen an den Phosphanliganden recht unterschiedlich war, die $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindungslänge beim blauen **Ia** beträchtlich kürzer war als beim grünen **Ib** (1.676(7) gegenüber 1.801(9) Å) und sonst nur kleinere Unterschiede bei den Mo-Cl-Bindungslängen und einigen Bindungswinkeln vorlagen. Chatt et al. postulierten daher, dass es sich um einen neuen Isomerietyp handele, bei dem zwei Gleichgewichtsanordnungen von Liganden auftreten, die sich in den Verzerrungen der hoch gespannten Koordinationspolyeder der Metalle unterscheiden – mit anderen Worten sollten nicht-bindende Wechselwirkungen der Substituenten der Phosphanliganden primär für das verantwortlich sein, was sie Verzerrungsisomerie nannten.

Das Interesse an diesem Phänomen war nicht besonders groß, bis Wieghardt und Mitarbeiter 1985 beschrieben, dass Salze des kationischen Komplexes $[\text{CnWOCl}_2]^+$ ($\text{Cn} = \kappa^3-\text{N},\text{N}'-\text{Trimethyl}-1,4,7\text{-triazacyclonan}$) in zwei verschiedenen Formen kristallisiert werden konnten, wiederum eine blaue und eine grüne.^[38] Anders als bei $[MoOCl_2(PMe_2Ph)_3]$ schienen beide Formen in Lösung (Acetonitril) unendlich haltbar zu sein; allerdings wurde die grüne Lösung auf Zugabe von Wasser sofort blau. Die IR-Spektren unterschieden

sich nur in der Position der Bande, die der W=O-Streckschwingung zugeordnet wurde (980 für die blaue und 960 cm^{-1} für die grüne Form). Die Elementaranalysen stimmten gut miteinander und mit der nominellen Formel überein. Am faszinierendsten war, dass die Molekülstrukturen der beiden scheinbaren Isomere identisch waren – mit Ausnahme der W=O-Bindungslängen (blau 1.72(2), grün 1.89(2) Å) und, in geringerem Maß (vermutlich unterhalb statistischer Signifikanz), der Längen der W-N-Bindungen *trans* zu O (blau 2.37(2), grün 2.32(2) Å). Dieses Ergebnis schien die Interpretation von Chatt et al. auszuschließen, da keine unterschiedlichen Ligandenorientierungen, sterische oder Packungseffekte oder ähnliches mehr vorlagen – nur ein einziger Bindungslängenunterschied. Einige weitere Beispiele (sie finden sich in der Übersicht von Parkin^[34]) aus verschiedenen Laboratorien, die etwa zur selben Zeit publiziert wurden, legten ebenfalls nahe, dass die M=O-Bindungslänge, nicht die Ligandenorientierung, für diese Art von Isomerie von zentraler Bedeutung sei.

1988 erschienen zwei Arbeiten von Hoffmann et al., in denen Berechnungen beschrieben wurden, denen zufolge tatsächlich zwei Minima entlang einer im Wesentlichen eine Bindungslänge beschreibenden Koordinate auftreten können.^[39,40] Basierend auf früheren Arbeiten zu ganz anderen Molekülen schlugen sie die Bezeichnung Bindungslängenisomerie als bessere Beschreibung für dieses Verhalten vor.

Zu diesem Zeitpunkt – man verfügte über einige anscheinend eindeutig nachgewiesene Fälle sowie ein plausibles theoretisches Rüstzeug – begann die Bindungslängenisomerie bei Konferenzen, in Übersichtsartikeln, Monographien und sogar Lehrbüchern ernsthaft diskutiert zu werden, auch wenn Restzweifel blieben. Ein Beispiel:

„To our knowledge this is the only suggestion that molecules of any kind have two stable structures with substantially different bond distances. Therefore, if distortional isomerism is a real phenomenon and not an artifact of some kind, it has significant implications beyond metal-ligand multiple bonding.“^[41]

Allerdings zeigten Parkin et al. 1991, dass die kristallographischen Belege für eine Bindungslängenisomerie zumindest bei den $[\text{MoOCl}_2\text{L}_3]$ -Komplexen ein Artefakt waren.^[42] Kristalle von grünem $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ (das zuvor sowohl in blauer als auch in grüner Form erhalten worden war) enthielten zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, mit recht unterschiedlichen Mo=O-Abständen (1.698(8) und 1.866(7) Å). Dagegen enthielten die IR-Spektren von Kristallen dieser Verbindung nur eine Bande im Bereich der Mo=O-Schwingungen. Kristallstrukturuntersuchungen an Kristallen aus einer anderen Synthese ergaben zwei verschiedene Mo=O-Abstände von 1.772(12) und 2.154(8) Å. Es war klar, dass es sich dabei nicht in allen Fällen um stabile Moleküle handeln konnte.

Die Anomalie ließ sich vielmehr als Folge von Verunreinigungen mit $[\text{MoCl}_3\text{L}_3]$ erklären, das mit $[\text{MoOCl}_2\text{L}_3]$ in nahezu jedem Verhältnis cokristallieren kann. Da die Substitution von $[\text{MoOCl}_2\text{L}_3]$ durch $[\text{MoCl}_3\text{L}_3]$ einen Chlorliganden an die Stelle platziert, an der sich ein Sauerstoffatom befinden sollte, wird bei der Strukturberechnung (unter der Annahme, reines $[\text{MoOCl}_2\text{L}_3]$ zu untersuchen) eine scheinbar lange Mo=O-Bindung erhalten, denn der Mo–Cl-Abstand ist größer als der Mo=O-Abstand. Da die Elektronendichte von Chlor viel größer ist als die von Sauerstoff, können bereits geringe Verunreinigungen eine signifikante Störung bedingen. Weiterhin führt die Verunreinigung von blauem $[\text{MoOCl}_2\text{L}_3]$ durch gelbes $[\text{MoCl}_3\text{L}_3]$ zu einer grünen Probe; da die Verunreinigung paramagnetisch ist, lässt sie sich im NMR-Spektrum nicht nachweisen, es sei denn als breite, stark verschobene Signale – die man auch fand, als man danach suchte. Eine Serie von $[\text{MoOCl}_2\text{L}_3]$ -Proben, die absichtlich mit zunehmenden Mengen an $[\text{MoCl}_3\text{L}_3]$ verunreinigt wurden, wiesen einen steilen Anstieg der vermeintlichen Mo=O-Bindungslänge und eine sichtbare Vertiefung der grünen Farbe auf.

Etwa zur selben Zeit unterzogen Enemark und Mitarbeiter sowohl die von Chatt et al. als auch die von Wieghardt et al. synthetisierten Komplexe einer Neuuntersuchung mit chromatographischen und spektroskopischen Me-

thoden und fanden eindeutige Belege für das Vorliegen von Mischungen.^[43,44] Berechnungen auf hohem Theorielevel ergaben außerdem, dass die postulierten Mechanismen keine Energieunterschiede entlang einer einzigen Streckrichtung bedingen würden, die ausreichend hoch wären, dass zwei Isomere als stabile Moleküle existieren könnten.^[45]

Ein allgemeiner Konsens darüber, dass die Kontroverse ausgestanden sei, wurde rasch erzielt,^[46–48] sodass es den Anschein eines klaren Falls hat, aus dem man wenig lernen kann, vielleicht mit Ausnahme der Erkenntnis, mit kristallographischen Daten sorgfältiger umgehen zu müssen. Wir meinen allerdings, dass diese Kontroverse eine weitere Illustration des grundlegenden Themas ist – Was zählt als Beweis? – und besonders den dominanten Status erhellt, den man (unbewusst?) kristallographischen Belegen bei Strukturuntersuchungen zugesteht. Hier ist ein typisches Zitat (aus einem Buch, dessen Autoren Spektroskopiker sind!):

„X-ray crystallography is the ultimate arbiter of chemical structure ... Spectra and chemical reactions alone can never tell you the structure of a compound. All they can do is give you pieces of information.“^[49]

Inzwischen ist die kristallographische Standardstrukturbestimmung derart automatisiert – und mithin zu einer Black Box geworden, um eine Bezeichnung aus der Wissenschaftsforschung zu verwenden^[50] –, dass es eine Tendenz gibt, den halbautomatisierten Prozess, der zur Strukturlösung führt, bei Abwesenheit merklicher Schwierigkeiten kritiklos zu akzeptieren. Wie oben angeführt, gibt es zudem eine Neigung, abweichende Ergebnisse von Methoden wie der Spektroskopie, die als nicht so verlässlich angesehen werden, angeichts einer „endgültigen“ kristallographischen Antwort zu ignorieren. So wird die Kristallographie zu einer besonders privilegierten Form des Beweises – ihre Ergebnisse lassen sich schlecht aus intrinsischen oder extrinsischen Gründen in Zweifel ziehen –, während alle anderen Beweise größtenteils oder gänzlich ignoriert werden.

Dies spielte sich bei der Bindungslängenisomerie ab. Hinweise darauf, dass etwas falsch war, gab es von Anfang an. So sprachen in der Originalarbeit von Butcher und Chatt die identischen UV/Vis- und NMR-Spektren der beiden „Isomere“ sowie ein höherer Chlorgehalt der grünen Form eigentlich gegen einfache Isomerie. Im Fall der von Wieghardt und Mitarbeitern beschriebenen Wolframverbindungen können in der Retrospektive unterschiedliche UV/Vis-Spektren der „Isomere“ eindeutig als das Ergebnis von Superposition angesehen werden, und die Farbänderung bei der Zugabe von Wasser wies viel eher auf eine chemische Reaktion als auf eine Isomerisierung hin. Doch keine dieser Anomalien führte zu irgendwelchen Bedenken, dass Fehler bei der Auswertung der kristallographischen Daten passiert sein könnten – nicht einmal bei erfahrenen Kristallographen. Erst ein eindeutiges Warnsignal aus der Kristallographie – vier verschiedene Mo=O-Abstände bei einem einzigen Komplex – führte zu Parkins systematischer Neuuntersuchung.

Auch nachdem diese Kontroverse zur Zufriedenheit der meisten Chemiker beigelegt war, können wir noch die Einflüsse privilegierter Beweise ausmachen. Man beachte, dass die verschiedenen IR-Banden, die der Mo=O-Schwingung zugeordnet wurden, nicht durch die Erklärung mit der Verunreinigung abgedeckt sind, da die Verunreinigung keine Mo=O-Bindung enthält! Dies wurde entweder nicht kommentiert^[42] oder einem Fehler in der Originalarbeit zugeordnet,^[43] was völlig die Interpretation bestätigt, dass die Kristallographie privilegierte Beweise liefert. Ursprünglich hatten konträre Beweise aus anderen Quellen kaum oder keinen Einfluss auf die Akzeptanz der kristallographischen Beweise, die die Bindungslängenisomerie stützten und mit denen die IR-Ergebnisse in Einklang zu sein schienen. Sobald sich aber zeigte, dass die Kristallographie in eine andere Richtung wies, war der IR-Beweis nicht länger mit ihr in Einklang; doch obgleich dies unerklärt blieb, wurde dieser Widerspruch nicht weiter berücksichtigt.

Das IR-Problem wurde für das $[\text{MoOCl}_2\text{L}_3]$ -System erst später gelöst, als Gibson et al. feststellten,^[51] dass

blaues **Ia** in zwei verschiedenen kristallinen Formen erhalten werden kann, die die zwei IR-Schwingungsbanden liefern, über die Chatt et al. berichtet hatten. Die IR-Unterschiede verschwinden in Lösung, sie sind also eine Folge der Packung im Kristall – ein häufiges Phänomen. Dagegen wurde der Komplex $[\text{NbS}\text{Cl}_3(\text{PMMe}_3)_3]$ in zwei kristallinen Formen erhalten, einer orangefarbenen und einer grünen, die sich in den Nb=S-Abständen und -Schwingungsfrequenzen zu unterscheiden scheinen; der zweite Unterschied verschwindet in Lösung nicht, was eine festkörperchemische Erklärung offenbar ausschließt.^[52,53] Gleichwohl zieht diese verbleibende Diskrepanz kaum, wenn überhaupt, Interesse auf sich (in dem 2001 erschienenen Übersichtsartikel^[33] wird sie nicht einmal erwähnt). In Gegenwart kristallographischer Ergebnisse zählt keine „niedrigere“ Art von Beweisen sonderlich viel.

Man kann versucht sein, diese Geschichte als deutlich verschieden von der vorangegangenen anzusehen. Mit Kuhns Worten sieht die Geburt der Stereochemie viel mehr nach einer fundamentalen, gar revolutionären Entwicklung in der Geschichte der Chemie aus als der anscheinend normale, eher der Lösung eines Puzzles ähnelnde Aufstieg und Fall der Bindungslängenisomerie. Ein derartiger Schluss hängt aber stark (und unfair) von der Rückschau ab. Während die Kontroverse über die Bindungslängenisomerie in Gang war, schien sie ein beträchtliches Potenzial für eine fundamentale Veränderung des chemischen Verständnisses zu haben. Auch ist es sehr schwierig, eine Kontroverse zu charakterisieren, während sie noch anhält. Alles, was man zu diesem Zeitpunkt tun kann, ist die Beweise zu analysieren – und wie wir versuchten zu zeigen, war die Frage, welche Beweise es verdienten, berücksichtigt zu werden, für beide Fälle von zentraler Bedeutung.

Online veröffentlicht am 28. April 2004

- [1] a) P. Machamer, M. Pera, A. Baltas, *Scientific Controversies: Philosophical and Historical Perspectives*, Oxford University Press, New York, **2000**; b) T. Brante, S. Fuller, W. Lynch, *Controversial Science: From Content to Contention*, State University of New York, Albany, **1993**; c) *Scientific Controversies: Case Studies in the Resolution and Closure of Disputes in Science and Technology* (Hrsg.: H. T. Engelhardt, Jr., A. L. Caplan), Cambridge University Press, Cambridge, **1987**.
- [2] Andere haben diese Unzulänglichkeit ebenfalls festgestellt, und es gibt bereits einfallsreiche Ansätze, dies bei Kindern in den Grund- und weiterführenden Schulen auszubügeln: Projekt SCOPE <http://scope.educ.washington.edu>, am 24. Dezember 2002 im WWW gefunden.
- [3] Für die Unterstützung durch die Dreyfus-Stiftung und die Ermutigung durch deren ehemaligen Direktor Dr. Robert Lichten danken wir herzlich.
- [4] Jerome Berson, *Chemical Discovery and the Logician's Program: A Problematic Pairing*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [5] R. Hoffmann, P. Laszlo, *Angew. Chem. 2001*, **113**, 4733–4739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, **40**, 4599–4604.
- [6] P. Laszlo, R. Hoffmann, *Angew. Chem. 2000*, **112**, 127–128; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, **39**, 123–124.
- [7] R. Hoffmann, V. I. Minkin, B. K. Carpenter, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, **133**, 117–130.
- [8] T. S. Kuhn, *The Essential Tension: Selected Studies in Scientific Tradition and Change*, University of Chicago Press, Chicago, [1959] **1977**, S. 229.
- [9] D. Pestre in seiner Rezension von M. Fortun, H. J. Bernstein, *Muddling Through: Pursuing Science and Truths in the 21st Century*, Counterpoint, Washington, DC, **1998**, die am 9. Juli 2002 im WWW (<http://physicsweb.org/article/review/13/3/3>) gefunden wurde.
- [10] D. R. Herschbach in *The Flight from Science and Reason* (Hrsg.: P. R. Gross, N. Levitt, M. W. Lewis), New York Academy of Sciences, New York, **1997**, S. 17.
- [11] *Project 2061: Science for All Americans*, American Association for the Advancement of Science, Washington, DC, **1989**.
- [12] D. M. Knight, *J. Chem. Educ.* **1971**, **48**, 285–286.
- [13] a) J. A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim. Fr. Ser. 2* **1874**, **22**, 337–347; b) J. H. van't Hoff, *Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikundegebruikte structuur-formules in de ruimte: ..., J. Greven*, Utrecht, **1874**; J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* **1874**, **9**, 445–454; P. J. Ramberg, G. J. Somsen, *Ann. Sci.* **2001**, **58**, 51–74 (dieser Artikel

- bietet eine neue englische Übersetzung des *Voorstel* und diskutiert die richtige Schreibung von van't Hoff's Nachnamen); c) P. J. Ramberg, *Chemical Structure, Spatial Arrangement: The Early History of Stereochemistry, 1874–1914*, Ashgate, Aldershot, Großbritannien, 2003. Diese Arbeit erschien just, als dieser Essay eingereicht wurde.
- [14] a) A. Sementsov, *Am. Sci.* **1955**, *43*, 97–100; b) H. A. M. Snelders in *van't Hoff—Le Bel Centennial* (Hrsg.: O. B. Ramsey), American Chemical Society, Washington, DC, **1975**, S. 67–72; R. B. Grossman, *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 30–33.
- [15] H. Kolbe, *J. Prakt. Chem.* **1877**, *15*, 473–477.
- [16] a) W. H. Brock, *The Norton History of Chemistry*, W. W. Norton, New York, **1993**, S. 262–263; b) A. J. Rocke, *The Quiet Revolution: Hermann Kolbe and the Science of Organic Chemistry*, University of California Press, Berkeley, **1993**.
- [17] J. H. Brooke, *Hist. Stud. Phys. Sci.* **1975**, *6*, 405–429.
- [18] Siehe Lit. [14b], S. 55–65.
- [19] V. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 567–619.
- [20] S. J. Weininger in *Of Minds and Molecules: New Philosophical Perspectives on Chemistry* (Hrsg.: N. Bhushan, S. Rosenfeld), Oxford University Press, Oxford, **2000**, S. 143–161.
- [21] M. J. Nye, *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry: Dynamics of Matter and Dynamics of Disciplines, 1800–1950*, University of California Press, Berkeley, **1993**, S. 112.
- [22] A. W. Stewart, *Stereochemistry*, Longmans, Green, London, **1907**, S. 1.
- [23] Lit. [22], S. 314 (Hervorhebung im Text durch uns).
- [24] P. J. Ramberg, *Hist. Stud. Phys. Biol. Sci.* **1995**, *26*, 89–138.
- [25] A. Eiloart, *A Guide to Stereochemistry*, Alexander Wilson, New York, **1892**, S. 23.
- [26] Eine umfassende Diskussion der „chemischen“ und der „physikalischen“ Atomlehre bietet: A. J. Rocke, *Chemical Atomism in the Nineteenth Century: From Dalton to Cannizzaro*, Ohio State University Press, Columbus, **1984**.
- [27] J. Weyer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 604–611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 591–598. Weyer schreibt die Einstellung dieser Generation dem Einfluss Auguste Comtes zu, obwohl Gelehrte neuerer Zeit dies teilweise in Frage gestellt haben: B. Bensaude-Vincent, *Ann. Sci.* **1999**, *56*, 81–94.
- [28] A. J. Rocke in *Beyond History of Science: Essays in Honor of Robert E. Schofield* (Hrsg.: E. Garber), Lehigh University Press, Bethlehem, PA, **1990**, S. 137–155.
- [29] J. Wislicenus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 581–585.
- [30] J. H. van't Hoff, *Imagination in Science*, Springer, Berlin, **1967**.
- [31] L. D. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 269–270; R. G. Woolley, *Struct. Bonding (Berlin)* **1982**, *52*, 1–35.
- [32] W.-D. Storer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1661–1668.
- [33] M.-M. Rohmer, M. Bénard, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 340–354.
- [34] G. Parkin, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 887–911.
- [35] A. V. Butcher, J. Chatt, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2652–2656.
- [36] L. Manojlovic-Muir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 147.
- [37] J. Chatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 655–656.
- [38] K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 773–774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 777–778.
- [39] Y. Jean, A. Lledos, J. K. Burdett, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4506–4516.
- [40] Y. Jean, A. Lledos, J. K. Burdett, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 140–142.
- [41] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal–Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**, S. 152.
- [42] K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1437–1438.
- [43] P. J. Desrochers, K. W. Nebesny, M. J. LaBarre, S. E. Lincoln, T. M. Loehr, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9193–9200.
- [44] P. J. Desrochers, K. W. Nebesny, M. J. LaBarre, M. A. Bruck, G. F. Neilson, R. P. Sperline, J. H. Enemark, G. Backes, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 15–24.
- [45] J. Song, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4433–4437.
- [46] R. Baum, *Chem. Eng. News* **1991**, *69*(9), 20.
- [47] I. Amato, *Science* **1991**, *254*, 1452–1453.
- [48] J. M. Mayer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 286.
- [49] J. K. M. Sanders, E. C. Constable, B. K. Hunter, C. M. Pearce, *Modern NMR Spectroscopy: A Workbook of Chemical Problems*, Oxford University Press, New York, **1993**, S. 1–6.
- [50] J. A. Labinger, *C. R. Chim.* **2002**, *5*, 235–244. Der zugehörige Textabschnitt wurde aus dieser Veröffentlichung entnommen und angepasst.
- [51] A. P. Bashall, S. W. A. Bligh, A. J. Edwards, V. C. Gibson, M. McPartlin, O. B. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1664–1666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1607–1609.
- [52] A. Bashall, V. C. Gibson, T. P. Kee, M. McPartlin, O. B. Robinson, A. Shaw, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1021–1023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 980–982.
- [53] V. C. Gibson, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 947–956.