

Der Weg zu chemischen Namen und Eponymen: Entdeckung, Priorität und Würdigung

Pedro Cintas*

Stichwörter:

Elemente · Entdeckungen · Geschichte der Chemie ·
Namensreaktionen

*Professor Jerome A. Berson für seine „Entdeckungen“
zur wissenschaftlichen Entdeckung gewidmet*

Einleitung

Was steckt in einem chemischen Namen? Es erfordert oftmals detektivische Feinarbeit, dem Ursprung und der Bedeutung dieser Namen auf die Spur zu kommen. Die Benennung einer Theorie, einer chemischen Substanz, einer Reaktion oder einer Maßeinheit gibt es mindestens seit der Zeit der Alchemisten. Die Geschichte der Naturwissenschaften hat gezeigt, dass die Sprache nicht nur ein Mittel ist, dessen die Fachleute sich zum Zwecke der Kommunikation bedienen, sondern dass sie auch eine faszinierende und lehrreiche gesellschaftliche Dimension hat, die unsere Kultur bereichert. Die Ursprünge der Elementnamen und die Etymologie traditioneller chemischer Namen (die nach und nach durch systematischere ersetzt wurden) sind hierfür eindrucksvolle Beispiele.^[1] Zusätzlich spiegelt die Benennung nach einem Wissenschaftler eine menschlichere Seite der Forschung wider und verrät viel über zwei miteinander verknüpfte Sachverhalte: Entdeckung und gerechte Würdigung. Nehmen wir beispielsweise eine Gruppe von Chemikern des 20. Jahrhunderts, denen die Entdeckung einiger ausgewählter und nützlicher organischer Reaktionen zugeschrieben wird: Grignard, Robinson, Wittig, Brown, Stille, Heck und Suzuki. Heute stellt sich die Anerkennung nahezu automatisch ein, da ein Chemiker an der Uni-

versität oder in der Industrie das Ergebnis seiner Arbeit meist in zahlreichen Veröffentlichungen darstellt und der aktuelle Trend dahin geht, Wert und Wichtigkeit an der Zitierhäufigkeit zu messen. Solch bibliometrische Verzeichnisse fehlten allerdings, als die bahnbrechenden Entdeckungen gemacht wurden, durch die ein dunkler Zweig der Naturphilosophie in moderne Chemie verwandelt wurde.

In einer früheren Betrachtung über verpasste und gemachte Entdeckungen hat Berson diese Thematik in vortrefflicher Weise behandelt und als die bestimmende Eigenschaft, die auch die unveränderliche Voraussetzung für Kreativität ist, die richtige Mischung aus rationalen und phantasievollen Elementen genannt.^[2] In einem neueren Essay über Kohlenstoffgerüstumlagerungen hat er erneut die Kunst des Entdeckens behandelt und über Priorität diskutiert.^[3] Ja er formulierte eine zum Nachdenken anregende Frage: Warum sollte man sich über die richtige Zuschreibung von Anerkennung Gedanken machen?

„Eine offene Antwort wäre, dass es einige einfach anzugebende Gründe gibt, warum es gut ist, der Erste zu sein: unsere Anträge auf finanzielle Förderung, unsere Patentanträge, unsere Hochschullaufbahn und, vor allem, unser Ego. ... Es gibt aber noch einen weiteren Grund: die Notwendigkeit, die Dynamik und den zeitlichen Verlauf einer Entdeckung zu verstehen. Nur durch solche Analysen ist es möglich, die wechselseitigen Einflüsse wissenschaftlicher Theorien und Experimente zu begreifen.“

Beide Annahmen sind wahrscheinlich richtig. Einerseits beanspruchten

zahlreiche Wissenschaftler eine bestimmte Entdeckung oder Erfindung als ihre eigene, obwohl sie genau über vorausgegangene (oder annähernd gleichzeitig durchgeführte) Arbeiten Bescheid wussten. In der Tat war das Umbenennen gängige Praxis in der Geschichte der Wissenschaften. Andererseits stellt die richtige Zuschreibung der Anerkennung eine Entdeckung in einen besonderen historischen Zusammenhang. Die fesselnde Frage jedoch, die sich stellt, ist die, in welchem Umfang solch eine Zuschreibung den gesamten intellektuellen und phantasievollen Vorgang widerspiegelt. Manche Autoren beschreiben einfach eine einzelne, allerdings erstaunliche experimentelle Beobachtung und übersehen komplett deren Bedeutung.

Noch schlimmer: Unsere moderne Interpretation eines bestimmten Phänomens weicht häufig von der Originaldarstellung ab. Dieser Essay ist eine kurze Reise durch einige historische Episoden; er macht deutlich, dass Entdeckung in der Chemie in der Tat eine Dominoreaktion ist und in vieler Hinsicht ein Porträt der Entwicklung in der Chemie durch die Forscher, die dafür Anerkennung wollen. Hier kann die Wissenschaftsphilosophie, viel mehr als erzählende Geschichte, eine weitere Hilfe sein. Mein Ziel ist es nicht, darüber zu reflektieren, ob das Entdecken mit philosophischen Theorien vereinbar ist – ein Aspekt, den sicher manche Chemiker diskutieren.^[4] Vielmehr sollten wir eine Ahnung von der menschlichen Seite von Entdeckung und Anerkennung bekommen, die relevante Schlüsse ermöglicht. Der Hauptpunkt ist vermutlich, dass individuelle Beiträge häufig überbewertet werden und nur

[*] Prof. Dr. P. Cintas
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias-UEX
06071 Badajoz (Spanien)
Fax: (+34) 924-271-149
E-mail: pecintas@unex.es

eine breitere Perspektive zum Fortschritt in der Wissenschaft beiträgt.

Ganz einfach, mein lieber Onkel Wolfram^[5]

Viele Elemente sind seit dem Altertum bekannt, und der Ursprung ihrer Namen ist deswegen unklar; andere wurden nach einem Platz oder einer besonderen Eigenschaft benannt; einige Elemente schließlich wurden nach Personen benannt. Dazu gehören Bohrium, Curium, Einsteinium, Fermium, Gadolinium, Lawrencium, Meitnerium, Mendelevium, Nobelium und Rutherfordium. Keines dieser Elemente wurde vom namengebenden Wissenschaftler entdeckt, was das Stiglersche Gesetz der Eponymie belegt, nach dem keine wissenschaftliche Entdeckung nach ihrem ursprünglichen Entdecker benannt ist.^[6] (Es sei allerdings angemerkt, dass es bei der Eponymie um Namen geht, die von echten oder mythischen Personen abgeleitet wurden, nicht notwendigerweise von Entdeckern.^[7]) Möglicherweise gibt es eine bemerkenswerte Ausnahme: Seaborgium (Element 106). Dieses Element wurde nach dem Kernchemiker Glenn Theodore Seaborg (1912–1999) benannt. Es wurde 1974 von einem Team unter der Leitung von Albert Ghiorso am Lawrence Berkeley National Laboratory hergestellt. Zu diesem Team gehörte auch Glenn Seaborg als Mitentdecker. Einige Monate zuvor hatten russische Wissenschaftler in Dubna berichtet, das gleiche Element synthetisiert zu haben. Die Anerkennung wurde 1993 jedoch der Berkeley-Gruppe zugeteilt. Dubnium (nach Dubna) ist jetzt der Name für Element 105; seine Herstellung wurde 1967 zuerst von russischen Wissenschaftlern gemeldet, wenngleich 1970 sowohl das Dubna-Team als auch die Berkeley-Gruppe die Entdeckung bestätigten.^[8]

Das Element jedoch, das vorrangig im Zentrum der Diskussion um Priorität steht, ist sicherlich der Sauerstoff. In ihrem Schauspiel *Oxygen*^[9] stellen Carl Djerassi und Roald Hoffmann ihre moderne Sicht auf den Vorgang und die Bedeutung des Entdeckens vor. Wie wir wissen, geht es um die fiktive Begegnung der drei unabhängigen Entdecker – Scheele, Priestley und Lavoisier – und

ihrer Ehefrauen 1777 in Stockholm, bei der sie kritisch ihre chemischen Experimente diskutieren. Dann springt die Geschichte im zweiten Akt zur Schaffung eines „Retro-Nobelpreises“ 2001 anlässlich des hundertjährigen Jubiläums der Nobelpreise. Das Nobelkomitee untersucht und analysiert die widersprüchlichen Ansprüche der drei Wissenschaftler. Auf den ersten Blick scheint dies eine Geschichte über die menschliche Psychologie zu sein, in Wahrheit aber ist es eine Geschichte über menschengemachte Werturteile über Wissenschaft und die manchmal unerwarteten Folgen ihrer Anwendung.

Das Schauspiel ist außerdem hilfreich für die Beantwortung der Frage, was Entdeckung genannt wird und wer die Anerkennung verdient. Historische Aufzeichnungen^[8,10] legen nahe, die Entdeckung Joseph Priestley (1733–1804; Abbildung 1) zuzuschreiben, der

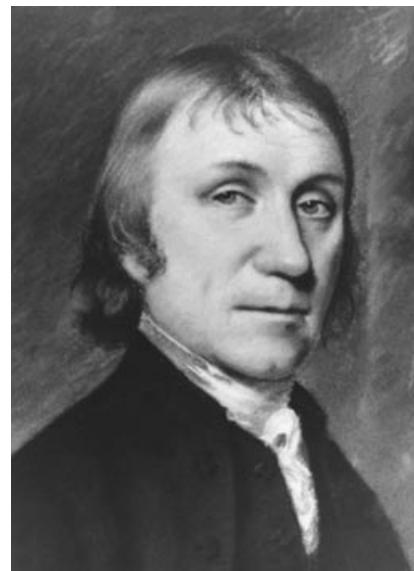


Abbildung 1. J. Priestley (1733–1804) war ein Mitentdecker des Elements Sauerstoff. Genau wie Columbus starb er, ohne die Bedeutung seiner Entdeckung erkannt zu haben.

1774 Sauerstoff isolierte. Carl Wilhelm Scheele (1742–1786) hatte ihn bereits früher, 1771, gewonnen, aber seine Experimente erst später veröffentlicht. Priestley glaubte jedoch bis zu seinem Tod im Jahr 1804, dass Sauerstoff „dephlogistisierte Luft“ sei, obwohl Antoine-Laurent Lavoisier (1743–1794) die Phlogiston-Theorie 1783 experimentell widerlegt hatte. Ebenso glaubte Scheele, dass das von ihm isolierte Gas mit

Phlogiston in Verbrennungsreaktionen reagiert. Es dauerte mehrere Jahre, und es bedurfte einer ansehnlichen Reihe von Experimenten, bevor Lavoisier zu dem Schluss kam, dass das Gas ein neues Element sei, dem er den Namen „oxygène“ gab. Lediglich der französische Chemiker verstand somit wirklich, was die Entdeckung bedeutete.^[10] Also besteht eine Entdeckung eigentlich immer aus zwei Teilen – dem Auffinden und dem Verstehen, wobei einige Entdecker nur für den ersten Teil Anerkennung finden sollten.

Will man wirklich ehrlich sein, dann war vermutlich weder Scheele noch Priestley der erste, der Sauerstoff gewonnen hat. Diese Anerkennung gebührt unbekannten europäischen oder arabischen Alchemisten, die sich mit thermischen Reaktionen auskannten. Einige Gelehrte haben diese Ehre dem niederländischen Graveur, Glasmacher und Erfinder Cornelius Jacobszoon Drebber (1572–1633) zugesprochen, der 1621 über die Pyrolyse von Salpeter berichtet hat, einen Prozess, bei dem Sauerstoff entsteht.^[11] Bemerkenswert ist, dass Drebber auch auf ein Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure durch die Oxidation von Schwefel hingewiesen hat.

Einige Gelehrte sind der Meinung, dass sich die Chemie von einer metaphysischen zu einer empirischen Sicht der Zusammensetzung gewandelt hat und dass Lavoisier dafür den Weg gebahnt und Dalton mit seiner Atomtheorie die neue Sicht endgültig bestätigt hat.^[12] Die Phlogiston-Theorie war eine von mehreren Auslegungsmöglichkeiten, um mit einem solchen empirischen Ansatz zurechtzukommen. Dennoch war vor Lavoisier weder Phlogiston noch die Verbrennung ein beherrschendes Thema. Von den 1770er Jahren an wurde die Verbrennung durch die Untersuchungen über die Zusammensetzung der Luft zu einem ständig wiederkehrenden Thema mit theoretischen Implikationen und dadurch anfällig für Widerlegungen. Lavoisier wusste, dass bei der Phlogiston-Theorie etwas Entscheidendes fehlte. Anders als bei Scheele oder Priestley beruhte Lavoisiers Entdeckung nicht auf experimentellem Können; er vertraute bei seinen Schlussfolgerungen auf Intuition und kreative Gedankengänge.

Auch die Geschichte eines anderen Gases, nämlich Radon, illustriert die These bezüglich des Entdeckens und Verstehens von Naturphänomenen. Radon ist ein radioaktives und gefährliches Gas, das schwerste der Edelgase. Die meisten Edelgase wurden zwischen 1895 und 1898 von Sir William Ramsay (1852–1916) und seinen Mitarbeitern entdeckt. Radon dagegen wird dem deutschen Chemiker Friedrich Ernst Dorn (1848–1916) zugeschrieben, der es 1900 *Radiumemanation* nannte. Überraschenderweise geht diese falsche Zuschreibung auf eine fehlerhafte Übersetzung von Dorns Veröffentlichung zurück. Diese Tatsache wurde von Partington nahezu sechs Jahrzehnte später aufgezeigt^[13] und in einer kürzlich veröffentlichten Studie ausführlich behandelt.^[14]

Dorn hatte sicherlich Kenntnis von den Beobachtungen von Ernest Rutherford (1871–1937) über die Emanation von Thorium. Er stellte Rutherford's Experimente nach und fand heraus, dass bei Uran und Polonium keine Emanation auftrat, bei Thorium und Radium dagegen schon. Das Wesen dieser Emanation erforschte Dorn nicht, wohl aber von 1902 an Rutherford sowie Pierre und Marie Curie. Gemeinsam mit Frederick Soddy (1877–1956) untersuchte Rutherford die physikochemischen und Kerneigenschaften der Emanation und erkannte, dass sie unbeeinflusst physikalische Barrieren (Baumwolle und Wasser) und chemische Substanzen (Phosphorpentoxid, Schwefelsäure, erhitztes Magnesium und sogar nahezu geschmolzenes Platin) durchdrang. 1903 machten sie die Existenz eines neuen Elements geltend:^[15] „*It will be noticed that the only gases capable of passing in unchanged amount through all the reagents employed are the recently discovered members of the argon family.*“ Zwei Jahrzehnte später ersetzte dann das International Committee on Chemical Elements den Begriff Radiumemanation durch Radon.^[16]

Eine weitere Geschichte zum Thema Anerkennung und Priorität bietet die Entdeckung von Vanadium (Element 23), das 1801 von dem spanischen Chemiker und Mineralogen Andrés Manuel del Río erstmals isoliert wurde, aber offiziell dem schwedischen Chemiker Nils Gabriel Sefström zugeschrieben

wird, der es 1831 wieder entdeckte.^[8,17] Del Río (1764–1849) wurde in Madrid geboren und reiste nach dem Studium der Chemie, Geologie und Mineralogie durch Deutschland, Frankreich und England. 1791 wurde er Assistent von Lavoisier. 1794 ging er als Lehrer an das Real Colegio de Minas en Ciudad de Mexico. 1801 analysierte er Bleierze und glaubte nach einer Reihe chemischer Versuche, ein neues Element entdeckt zu haben. Wegen der Farbenvielfalt seiner Oxide, Salze und Lösungen nannte er es Panchromium (von griechisch: alle Farben). Später verwendete er wegen der intensivroten Farbe der Salze beim Erhitzen mit Säuren den Namen Erythronium (von griechisch: rot). Del Río übergab eine Probe des Erythronium enthaltenden Erzes Alexander von Humboldt (1769–1859), als der das Colegio de Minas 1803 besuchte. Humboldt war in Mineralienkunde unterrichtet worden und überzeugte Del Río davon, dass das neue Element vermutlich Chrom sei, das ähnlich farbige Derivate bildet. Del Río zog seine frühere Zuordnung zurück und veröffentlichte 1804 in einer spanischen Zeitschrift eine korrigierte Darstellung.^[18] Humboldt allerdings blieb schwankend und übergab nach seiner Rückkehr nach Europa einem französischen Chemiker eine Probe der Bleierze zur weiteren Analyse. Dieser kam zu dem Schluss, dass sie kein neues Element enthielten.^[19] Humboldt akzeptierte schließlich, dass Erythronium Chrom war und teilte das Ergebnis Del Río mit. Es verging jedoch viel Zeit, bis diese Analyse in Mexiko ankam, und Del Río war enttäuscht, weil er seine Schlussfolgerung, dass das im braunen Erz vorhandene Element Chrom sei, bereits veröffentlicht hatte.

Das Fehlen der Anerkennung für Del Río bringt einen weiteren wichtigen Aspekt ins Spiel. Im gesamten 19. Jahrhundert war die Chemie ganz stark von französischen und deutschen Wissenschaftlern beeinflusst und beherrscht. Nur sehr wenige spanische Chemiker hatten Kontakt mit anderen europäischen Wissenschaftlern. Die Gründe für diesen Mangel an Kontakt sind nicht klar, allerdings verbanden zu jener Zeit gebildete Menschen in Spanien die Chemie häufig mit Astrologie und Magie. Die Spanier kümmerten sich vorrangig um praktische Wissenschaften wie die

Mineralogie, in denen sie sich einen guten Ruf erwarben.^[20] Del Ríos Verdruss über die fehlende Anerkennung kam in einem Brief an Humboldt einige Jahre später zum Ausdruck:^[17] „*Wir Spanier sollten besser keine noch so unbedeutende Entdeckung in der Chemie oder Mineralogie machen, da beide ein ausländisches Monopol sind. ... Habe ich alle Anerkennung verloren, weil mir 1802 nicht alle Eigenschaften von Chrom bekannt waren in einem Land, in dem es an Büchern mangelt und in dem aus dem gleichen Grund die Naturwissenschaften so wenig gepflegt werden?*“

Dessen ungeachtet versicherten sich Del Río und Humboldt ihrer gegenseitigen Bewunderung. Die Tatsache, dass Humboldt auch Friedrich Wöhler (1800–1882) eine Probe übergab, um deren Zusammensetzung erneut zu untersuchen, zeigt deutlich, dass er nicht vollständig davon überzeugt war, dass das isolierte Salz ein Chromat war. In der Zwischenzeit gewann Nils Sefström (1787–1845) ein neues Element aus einem Eisenmineral und gab ihm den Namen Vanadium (nach Vanadis, einer skandinavischen Göttin der Liebe). Sefström gab Jöns Jacob Berzelius (1779–1848) etwas Vanadiumpentoxid, der dieses ebenfalls an Wöhler sandte. Der deutsche Chemiker bewies schlüssig, dass Vanadium mit Erythronium identisch war, dem Element, das Del Río dreißig Jahre zuvor isoliert hatte.

Umbenannte Gesetze

Wie die Elementnamen illustrieren auch einige der bedeutendsten physikalisch-chemischen Gesetze und Theorien die Problematik von Priorität und gerechter Würdigung. In den meisten Fällen sind unrichtige Zuschreibungen auf Missverständnisse, Nachlässigen und Streitigkeiten zurückzuführen, für die Wissenschaftler und Historiker in gleicher Weise verantwortlich sind. Die vergessenen Szenarien und Akteure der Physikalischen Chemie waren Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen von Laidler.^[21] Mit seiner Analyse werden Erinnerungen an die Nobelpreise wacherufen, die sicherlich manchmal unverdiente Wissenschaftler erhalten, während verdienstvolle übergangen werden. In einem kürzlich erschienenen

Buch^[22] hat Hargittai die Nichtgewinner in zwei Gruppen aufgeteilt: diejenigen, deren Entdeckung nie mit dem Preis belohnt wurde, und diejenigen, die an einer gewürdigten Entdeckung teilhatten, den Preis aber nicht erhielten. Ähnliche Beobachtungen sind in der Geschichte der Wissenschaften häufig.

Die Feststellung, dass Robert Boyle (1627–1691) das Boylesche Gesetz nicht entdeckt hat, sondern dass Richard Townley (1628–1707) und Henry Power (1623–1668) bereits 1660 die Wechselbeziehung zwischen Druck und Volumen eines sich ausdehnenden Gases festgestellt haben und deshalb zu würdigen seien, mag überraschen.^[23] Boyle begann seine wissenschaftlichen Untersuchungen über die Eigenschaften der Gase einige Jahre zuvor mit der unschätzbaren Hilfe seines Assistenten Robert Hooke (1635–1701), der ihn beim Bau einer Vakuumpumpe unterstützte.^[24,25] Boyle beschrieb die Eigenschaften von Luft und legte dar, dass Luft zur Atmung, Verbrennung und Verbreitung des Schalls notwendig ist. Diese Ergebnisse wurden 1660 in *New Experiments Physico-Mechanical, Touching the Spring of the Air and its Effects* veröffentlicht.^[26] 1661 reichte Boyle bei der Royal Society einen Bericht ein, in dem er verbesserte Versuchsergebnisse über die heute als Boylesches Gesetz bekannte Relation vorstellte, nach der bei konstanter Temperatur der Druck eines Gases umgekehrt proportional zu seinem Volumen ist. Die zweite Auflage seiner Veröffentlichung von 1660 erschien 1662; sie enthielt dieses Ergebnis.

Zwei der wichtigsten chemischen Gesetze, das Prinzip von Le Chatelier und die Arrhenius-Gleichung, wurden nicht von den Wissenschaftlern hergeleitet, die durch die Namensgebung gewürdigt wurden. In beiden Fällen gebührt die Anerkennung eigentlich dem niederländischen Chemiker und ersten Empfänger des Chemie-Nobelpreises, Jacobus Henricus van't Hoff (1852–1911; Abbildung 2), der 1884 in seinen bahnbrechenden Untersuchungen über Physikalische Chemie auf diese Beziehungen hinwies.^[27]

Henry-Louis Le Chatelier (1850–1936) veröffentlichte seine Ergebnisse im gleichen Jahr, wobei er ausführte, dass ein System, das in seinem Gleich-



Abbildung 2. J. H. van't Hoff (1852–1911) war eine Schlüsselfigur der modernen Stereochemie und Physikalischen Chemie, hat aber niemals für sich die Priorität und Würdigung beansprucht.

gewichtszustand gestört wird, so reagiert, dass die Störung neutralisiert und das Gleichgewicht wiederhergestellt wird.^[28] Zu Ehren von Le Chatelier muss fairerweise gesagt werden, dass er van't Hoff ausdrücklich als Erstentdecker dieser Schlussfolgerung erwähnte. Einige ähnliche Gedanken stammten, noch in vager Form, von Josiah Willard Gibbs (1839–1903), dessen Werk *Le Chatelier* später ins Französische übersetzt wurde.

Aus der Gleichung für die Gleichgewichtskonstante hat van't Hoff auch die Gleichung abgeleitet, die den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt.^[27] Svante August Arrhenius (1859–1927), der van't Hoff zitierte, wandte die Gleichung auf zahlreiche Reaktionen an und bewies somit ihre Allgemeingültigkeit.^[29] Van't Hoff war, vielleicht aufgrund seiner früheren bitteren Erfahrung mit Kolbe, immer ein zurückhaltender und bescheidener Mensch. Er beanspruchte nie die Priorität für sich und teilte die Anerkennung mit seinen Zeitgenossen. Dies lässt auf eine außergewöhnliche und ansprechende Charaktereigenschaft schließen, die bei den meisten Wissenschaftlern unüblich ist.

Spiel's noch einmal, Alexander!

Spätestens ab dem 19. Jahrhundert wurde das legendäre Bild des Wissenschaftlers als vielseitiger Gelehrter sukzessive durch das Bild eines in einem eng definierten Bereich kompetenten Menschen ersetzt. Folglich käme niemand auf die Idee, dass ein moderner Chemiker sich neben der Chemie noch einer anderen beruflichen Tätigkeit widmen könnte. Eine bemerkenswerte Ausnahme jedoch ist der große russische Komponist und Chemiker Alexander Porfirjewitsch Borodin (1833–1887). Der Schöpfer von *Prinz Igor* und anderen Opern und Symphonien promovierte 1858 an der medizinisch-chirurgischen Akademie in St. Petersburg. Von 1859 bis 1862 studierte er in Westeuropa. Nach seiner Rückkehr nach Russland wurde er außerordentlicher Professor für Chemie an der medizinisch-chirurgischen Akademie; 1864 wurde er zum Ordinarius ernannt.^[30]

Borodin arbeitete vor allem über oxygierte Verbindungen, und sein bedeutendster Beitrag, die einst Borodin-Reaktion genannte Umsetzung, ist die Umsetzung eines Silbercarboxylats mit Brom, bei der ein Alkylbromid, CO_2 und AgBr entstehen.^[31] Diese Reaktion sollte Borodin zuerkannt werden, auch wenn er nicht nachgewiesen hat, dass das Produkt ein Alkylbromid ist. Die meisten Organiker jedoch haben Borodin vergessen und bezeichnen diesen Prozess als Hunsdiecker-Reaktion. Das Ehepaar Hunsdiecker hat die Borodin-Reaktion in den 1940er Jahren neu entdeckt und entscheidend weiterentwickelt.^[32]

Auch in der Folgezeit blieb russischen Chemikern die Anerkennung oft versagt. Dies ist höchst paradox, verdankt doch die moderne Chemie den russischen Chemikern von Mendelejew bis Arbuzov und anderen Schlüsselkugeln, die selten gewürdigt werden, viel. Als Gründe für die mangelnde Würdigung wurden sehr häufig das isolierte Dasein der russischen Industrie und die Schwierigkeiten des Westens mit der russischen Sprache angeführt. Neuere Studien deuten zudem auf eine theorie-lastige wissenschaftliche Kultur in Russland hin, die nur wenig Wert auf den praktischen Einsatz der Grundlagenforschung legte.^[33]

Vermutlich finden Chemiker die Gründe, die sich mit sozialen, wirtschaftlichen und politischen Faktoren befassen, weniger zwingend, sie dürfen aber keinesfalls ignoriert werden.^[34] So haben im 20. Jahrhundert die Kriege, die Reaktion auf die Wirtschaftskrise und die Tragödie der Juden in den 30er und 40er Jahren dazu beigetragen, dass die Rolle einiger Wissenschaftler übersehen oder gar geleugnet wurde. Ein noch strittiger Aspekt ist die Tatsache, dass Würdigung und Prioritätssetzung hauptsächlich durch eine dominante Kultur erfolgen.

Nehmen wir beispielsweise Fritz Georg Arndt (1885–1969), vor allem bekannt wegen der Arndt-Eistert-Reaktion, von dem außerdem wichtige Beiträge zur Entwicklung der Resonanztheorie und zur Entstehung der Physikalisch-organischen Chemie stammen. Christopher Ingold und seine Mitarbeiter werden als wichtigste Akteure in diesem Bereich gewürdigt. Arndt wurde in Deutschland als Mitglied einer jüdischen Familie geboren und verbrachte viele Jahre seines Berufslebens in der Türkei. Er klärte den Unterschied zwischen Tautomerie und Resonanz auf und führte die heute allgemein verwendeten Doppelpfeile für erstere und die in zwei Richtungen weisenden Einzelpfeile für zweitere ein.^[35]

Ähnliches gilt für die Olefinbildung mithilfe von Phosphonatcarbanionen, die häufig als Wadsworth-Emmons- oder Horner-Wadsworth-Emmons-Modifikation der Wittig-Reaktion bezeichnet wird, obwohl die Pionierarbeiten von Horner geleistet wurden.^[36] Auch ein anderer Beitrag Horners zu einem wichtigen Thema wurde übersehen: Mit ihren Veröffentlichungen von 1968 haben Knowles und Horner den Startschuss für die homogene asymmetrische Hydrierung gegeben. Wesentliche weitere Beiträge kamen dann von Kagan und Knowles in den 70er Jahren. Diese Abfolge der Ereignisse wurde nun in neueren Untersuchungen über die enantioselektive Hydrierung gewürdigt,^[37] wenn auch nur Knowles die gerechte Anerkennung erfahren hat.

Wurde es wirklich so gesagt?

Auch die vom historischen Standpunkt aus wünschenswerte Prioritätsbeschreibung und Würdigung der Entdecker beim Lehren und Lernen der Grundprinzipien eines Gesetzes oder einer Theorie können ungenau sein. Diese Situation liegt vor, wenn die ursprüngliche Behauptung wesentlich von ihrer späteren Formulierung oder Interpretation abweicht, ungeachtet dessen, ob der Urheber Anerkennung verdient. Die von uns immer als Markownikoff-Regel bezeichnete Aussage ist wohl ein treffendes Beispiel für eine solche Ungenauigkeit.^[38] Sie wurde nach einem Giganten der Strukturtheorie und Isomerie, Wladimir Wasiliewitsch Markownikoff (1838–1904; Abbildung 3), be-



Abbildung 3. W. W. Markownikoff (1838–1904). Er würde schwerlich die Regel anerkennen, die heute seinen Namen trägt.

nannt und dient zur Voraussage der Regiochemie von Additionen an unsymmetrische Alkene. Wenn man irgendeinen Chemiestudenten im Grundstudium fragt, was diese Regel besagt, wird die Antwort höchstwahrscheinlich lauten: Bei der Addition einer Protensäure an die Doppelbindung eines Alkens bindet das Proton an das weniger substituierte Kohlenstoffatom.

Dieses Prinzip ist in den meisten Lehrbüchern für Organische Chemie zu finden. *Überraschenderweise hat Mar-*

kownikoff dieses Korollar nie so formuliert. 1870 veröffentlichte er eine lange wissenschaftliche Abhandlung, die Auszüge aus seiner Doktorarbeit von 1869 an der Universität von Kazan enthielt.^[39] In dieser Veröffentlichung beschrieb er die Addition von hypochloriger Säure an Propen und bestimmte die Struktur des resultierenden Chlorhydrin richtig als 1-Chlor-2-propanol. Er vermeidet jedoch, daraus eine allgemeine Regel abzuleiten, weil sein Doktorvater, Alexander Michailowitsch Butlerow (1828–1886), zuvor für das Produkt der Addition von HOCl an Isobuten die Struktur eines primären Alkohols vorgeschlagen hatte. Markownikoff stellte fest: „*Wenn es wegen der ungenügenden Zahl der Beobachtungen unmöglich ist, jetzt eine gewisse Gesetzmäßigkeit für die Art der Verbindung der Elemente der unterchlorigen Säure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen auszusuchen, so ist für die Haloïdwasserstoffsäuren eine solche Regelmäßigkeit vorhanden. ... wenn ein unsymmetrisch constituirter Kohlenwasserstoff sich mit einer Haloïdwasserstoffsäure verbindet, so addirt sich das Haloïd an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom, d. h. zu dem Kohlenstoff, welcher sich mehr unter dem Einflusse anderer Kohlenstoffe befindet.*“

Auf der Grundlage früherer Studien mit Kolbe^[40] führte er weiter aus, „*daß bei der Addition der Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäuren zu dem Vinylchlorür, gechlorten Propylen und anderen Analogen, sich das Haloïd immer zu dem Kohlenstoffatom addiren werde, welches schon mit einem Haloïd verbunden ist.*“

Wesentlich ist, dass Markownikoff sich immer *auf das Halogenid-Ion* im Produkt konzentrierte. Man könnte die Auffassung vertreten, dass unsere moderne Auslegung der Regel, nämlich dass Wasserstoff zu dem weniger substituierten Kohlenstoffatom geht, einfach eine äquivalente Aussage ist. Im historischen Kontext ist dieser Sichtwechsel dennoch sehr verwirrend. 1874 formulierte Henry, ohne Markownikoff zu erwähnen, dass bei der Addition eines Reagens XY an ein unsymmetrisches Substrat das negativer Radikal (X) an das weniger hydrierte Kohlenstoffatom angelagert wird und das weniger negative Radikal (Y) an das stärker hydrierte.^[41] Dies war mit dem Ergebnis in

Einklang, das Markownikoff für die Halogenwasserstoffsäuren vorgeschlagen hatte; für HOCl schlug Henry die Polarität $\text{HO}^+ \text{Cl}^-$ vor, und das würde invers zur Markownikoff-Regel addiert werden. Markownikoff war gezwungen, seine Beobachtungen in erweiterter Form neu zu formulieren:^[42] „*Lorsqu'à une molécule non saturée $\text{C}^n\text{H}^m\text{X}$ s'ajoute un autre système moléculaire YZ à une température basse, l'élément ou le groupe le plus négatif Y se combine avec l'atome de carbone le moins hydrogéné, ou avec celui qui était déjà en liaison directe avec quelque élément négatif; mais, à des températures comparativement plus hautes, c'est l'élément Z qui se fixe sur le carbone le moins hydrogéné, c'est-à-dire que, pour les mêmes substances, la réaction prend une marche tout à fait opposée à la première.*“^[*]

Nach Markownikoffs Tod wurde „seine Regel“ nahezu drei Jahrzehnte lang selten erwähnt.^[38a] In den 1930er Jahren begannen Kharasch und seine Mitarbeiter ihre ausführlichen Untersuchungen über die Addition von Halogenwasserstoffsäuren. Die Regel wurde selten angewendet, weil bei zahlreichen Substraten Ausnahmen festzustellen waren. Auf der Basis des Peroxideffekts bei HBr -Additionen bezeichneten sie die Reaktionen danach als „normale“ oder „anormale“ Additionen.^[43]

Besonders erstaunlich an dieser Geschichte ist der weit verbreitete Begriff „Anti-Markownikoff“, der auf der Grundlage von Markownikoffs Äußerungen schwer zu interpretieren ist. Anti-Markownikoff-Additionen wurden nach den bahnbrechenden Arbeiten über die Hydroborierung durch Herbert Brown und seine Mitarbeiter sehr populär.^[44] So seltsam es klingen mag: *Die Addition eines Borans an ein Alken läuft nach der Markownikoff-Regel von 1875 ab.*^[42] Das heißt, dass im Übergangszu-

stand dieses konzertierten Prozesses das negativer Hydrid-Ion an das weniger hydrierte Kohlenstoffatom gebunden ist. Lediglich nach der Umwandlung des Produkts der Boranaddition in den Alkohol tritt das widersprüchliche Resultat auf.

Wir wissen jetzt, dass eine korrekte Interpretation des regiochemischen Ergebnisses von Additionsreaktionen in den Gesetzen der Physikalisch-organischen Chemie begründet ist. Die moderne Regel kann somit auf andere Elektrophile als Protonensäuren erweitert werden, indem man sagt, dass die elektrophile Addition an ein Alken in der Weise geschieht, dass die stabilste Zwischenstufe, in der Regel das stabilste Carbokation, erzeugt wird.^[45]

Es überrascht, dass einige Gelehrte die Ehrung von Markownikoff durch das Benennen einer Regel nach ihm in Frage stellen.^[38] Markownikoff hatte großen Einfluss auf die Strukturchemie des 19. Jahrhunderts und leistete wesentliche Beiträge zur Klärung von Struktur- und Isomeriefragen, für die er in Erinnerung bleiben sollte. Die Regel allerdings, die seinen Namen trägt, lenkt die Aufmerksamkeit von logischen Gesetzen der modernen Chemie ab. Möglicherweise hätte Markownikoff selbst Einspruch erhoben gegen eine Würdigung, die auf einem Missbrauch seiner Worte beruht.

Was haben wir daraus gelernt?

Kurz gesagt – eine Entdeckung ist ein komplexes Ereignis. Würdigung hat meist eine Woge der Selbstgefälligkeit bezüglich der Überlegenheit einiger Wissenschaftler zur Folge. In Wirklichkeit gibt es so etwas nicht. Vergessene Genies haben großartige und oftmals nicht gewürdigte Beiträge zum Fortschritt von Wissenschaft und wissenschaftlichem Denken geleistet. Eine Entdeckung ist vor allem eine Domino-reaktion, bei der aus Einzelteilen letztlich ein Ganzes wird. Diese Metapher wurde in diesem Essay mit Beispielen von Elementen, Reaktionen und Gesetzen unterlegt, die den Unterschied zwischen Entdecken und Erkennen verdeutlichen. Der erste Akteur kann beim Verfolgen eines bestimmten Themas auf ein unerwartetes Ergebnis stoßen, wäh-

rend andere sich bemühen, das ganze Phänomen zu verstehen und zu erklären. Überdies waren Entdeckungen (oder Umformulierungen) der Prüfstein vieler chemischer Theorien und Techniken, die vormals Gültigkeit hatten. Die abschließende Lehre lässt sich mit einem scharfsinnigen Aphorismus von Bacon ausdrücken: „*Experiments that yield light are more worth while than experiments that yield fruit.*“^[46] Als Chemiker, der häufig zu einem Lehrling in Geschichte wurde, habe ich dem nichts mehr hinzuzufügen.

Online veröffentlicht am 16. September 2004

- [1] a) W. E. Flood, *The Dictionary of Chemical Names*, Philosophical Library, New York, **1963**; b) D. W. Ball, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 787–788; c) A. Nickon, E. F. Silversmith, *Organic Chemistry: The Name Game*, Pergamon, Oxford, **1987**.
- [2] J. A. Berson, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3–17.
- [3] J. A. Berson, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4849–4854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4655–4660.
- [4] Philosophische Probleme von Entdeckungen in der Chemie mit Beispielen aus der Organischen Chemie wurden in einem kürzlich erschienenen Buch untersucht: J. A. Berson, *Chemical Discovery and the Logicians' Program*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [5] Ich habe hier den bekannten Aphorismus von Sherlock Holmes („Elementary, my dear Watson“ = „Ganz einfach, mein lieber Watson“) bewusst abgewandelt. „Onkel Wolfram“ ist eine köstliche Sammlung autobiographischer Erinnerungen eines englischen Jungen, der seine Entdeckung der Naturwissenschaften in den 1940er Jahren und die gesellschaftliche Stimmung dieser Zeit schildert. Wenn Sie die Metapher hinter „Wolfram“ herausfinden möchten, müssen Sie zumindest Kapitel 4 aufschlagen: O. Sacks, *Uncle Tungsten. Memories of a Chemical Boyhood*, Vintage Books, New York, **2001**; O. Sacks, *Onkel Wolfram – Erinnerungen*, Rowohlt, Reinbeck, **2002**.
- [6] a) S. M. Stigler, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* **1980**, *39*, 147–158; b) S. M. Stigler, *Statistics on the Table. The History of Statistical Concepts and Methods*, Harvard University Press, Cambridge, MA, **1999**.
- [7] Der Begriff „Eponym“ stammt vom griechischen Wort *eponimos* ab: einen aussagekräftigen Namen geben. Probleme bei der chronologischen Rekon-

[*] Lagert sich ein Molekül YZ an ein ungesättigtes Molekül $\text{C}_n\text{H}_m\text{X}$ bei niedriger Temperatur an, geht das negativer Element oder die negativer Gruppe Y eine Verbindung mit dem weniger hydrierten Kohlenstoffatom ein oder mit dem, das bereits an ein negatives Element gebunden ist; bei höheren Temperaturen aber lagert sich das Element Z an das weniger hydrierte Kohlenstoffatom an, d. h., dass, bei den gleichen Substanzen, der Reaktionsverlauf dem im ersten Fall genau entgegengesetzt ist.

struktion alter Zivilisationen wurden oftmals über Eponymie gelöst. Ein besonders bekannter Fall ist die Chronologie der sumerischen Zivilisation nach etwa 1450 v. Chr. anhand von datierten Täfelchen und der so genannten Liste der Eponyme (jeweils ein Jahr amtierende assyrische Staatsbeamte, deren Namen dazu dienten, das Jahr zu identifizieren): *The New Encyclopaedia Britannica*, Vol. 21, 15. Aufl., Britannica, Chicago, IL, **1990**, S. 912–913.

[8] Eine hervorragende Übersicht über die Elemente des Periodensystems, oft geschmückt mit persönlichen Geschichten, wurde kürzlich in der Zeitschrift *Chemical and Engineering News* anlässlich ihres 80-jährigen Bestehens veröffentlicht: *Chem. Eng. News* **2003**, 81(36), 28–190.

[9] C. Djerassi, R. Hoffmann, *Oxygen. A Play in Two Acts*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; C. Djerassi, R. Hoffmann, *Oxygen – Ein Stück in zwei Akten*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

[10] a) C. S. Quinsey, *J. Chem. Educ.* **2003**, 80, 1124–1128; b) K. R. Williams, *J. Chem. Educ.* **2003**, 80, 1129–1131.

[11] C. J. Drebbel, *De Natuere der Elementen*, Rotterdam, **1621**, S. 32. Eine kurze Notiz finden Sie in *J. Chem. Educ.* **2003**, 80, 1112.

[12] R. Siegfried, *From Elements to Atoms: A History of Chemical Composition*, American Philosophical Society, Philadelphia, PA, **2002**.

[13] J. R. Partington, *Nature* **1957**, 179, 912.

[14] J. L. Marshall, V. R. Marshall, *Bull. Hist. Chem.* **2003**, 28, 76–83.

[15] a) E. Rutherford, F. Soddy, *Philos. Mag.* **1902**, 4, 569–585; b) E. Rutherford, F. Soddy, *Philos. Mag.* **1903**, 5, 561–576.

[16] F. W. Aston, G. P. Baxter, B. Brauner, A. Debierne, A. Leduc, T. W. Richards, F. Soddy, G. Urbain, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45, 867–874.

[17] Ein hervorragende Behandlung der Del-Río-Humboldt-Affäre und der Wiederentdeckung von Vanadium ist: L. R. Caswell, *Bull. Hist. Chem.* **2003**, 28, 35–41.

[18] A. del Río, *Ann. Ciencias Natur.* **1804**, 7, 30–48.

[19] H.-V. Collet-Descotils, *Ann. Chim.* **1805**, 53, 268–271.

[20] L. R. Caswell, R. W. S. Daley, *Bull. Hist. Chem.* **1999**, 24, 11–19.

[21] a) K. J. Laidler, *The World of Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1993**; b) K. J. Laidler, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 187–192.

[22] I. Hargittai, *The Road to Stockholm*, Oxford University Press, Oxford, **2002**, Kap. 12.

[23] I. B. Cohen, *Nature* **1964**, 204, 618–621.

[24] J. Bennett, M. Cooper, M. Hunter, L. Jardine, *London's Leonardo: The Life and Work of Robert Hooke*, Oxford University Press, Oxford, **2003**.

[25] Es wurde fälschlich behauptet, dass Boyle und Hooke die Vakuumpumpe erfunden hätten: J. E. McClellan III, H. Dorn, *Science and Technology in World History: An Introduction*, Johns Hopkins University Press, Baltimore, **1999**. Tatsächlich verbesserten sie lediglich die 1650 von Otto von Guericke entwickelte Pumpe: G. A. Oravas, *Nature* **2000**, 404, 17–18.

[26] *The Works of Robert Boyle*, Vol. 1 (Hrsg.: M. Hunter, E. B. Davis), Pickering & Chatto, London, **1999**, S. 141–301; Vol. 6, S. 27–188; Vol. 9, S. 121–264.

[27] J. H. van't Hoff, *Études de Dynamique Chimique*, F. Muller, Amsterdam, **1884**.

[28] H.-L. Le Chatelier, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1884**, 99, 786–789.

[29] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 226–248.

[30] a) A. D. White, *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 326–327; b) *The New Encyclopaedia Britannica*, Vol. 2, 15. Aufl., Britannica, Chicago, **1990**, p. 392.

[31] A. Borodin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1861**, 119, 121–123.

[32] H. Hunsdiecker, C. Hunsdiecker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, 75, 291–297.

[33] Für kritische Würdigungen einiger russischer Beiträge im 19. Jahrhundert siehe: a) R. E. Rice, *Bull. Hist. Chem.* **2002**, 27, 17–25; b) N. M. Brooks, *Bull. Hist. Chem.* **2002**, 27, 26–36; c) siehe auch die detaillierte Analyse in: L. R. Graham, *Science in Russia and the Soviet Union*, Cambridge University Press, Cambridge, **1994**.

[34] Siehe beispielsweise: *The German Chemical Industry in the Twentieth Century* (Hrsg.: J. E. Lesch), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2000**.

[35] a) E. Campagne, *J. Chem. Educ.* **1959**, 36, 336–339; b) M. Saltzman, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 588–593; c) L. Aka-Burk, *Bull. Hist. Chem.* **2003**, 28, 42–53.

[36] In seiner umfassenden Behandlung dieser Reaktion erkennt Wadsworth Horner vorbereitende Untersuchungen mit Phosphanoxid und Phosphinat-Carbanionen an und schreibt: „*In order to avoid misdirecting credit, proper names are omitted and the synthesis termed phosphonate-olefin formation*“: W. S. Wadsworth, Jr., *Org. React.* **1977**, 25, 73–253.

[37] W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3029–3069.

[38] Für hervorragende wissenschaftliche Untersuchungen aus historischer Perspektive siehe: a) G. Jones, *J. Chem. Educ.* **1961**, 38, 297–300; b) T. A. Newton, *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 531–532; c) J. Tierney, *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 1053–1054; d) R. C. Kerber, *Found. Chem.* **2002**, 4, 61–72.

[39] W. Markownikoff, *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, 228–259.

[40] W. Markownikoff, *Ann. Chem. Pharm.* **1868**, 339–352.

[41] L. Henry, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1874**, 79, 1203.

[42] V. Markownikoff, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1875**, 81, 668–671, 728–730, 776–779 (speziell S. 670–671).

[43] a) M. S. Kharasch, E. T. Margolis, F. R. Mayo, *J. Org. Chem.* **1936**, 1, 393–404; b) F. R. Mayo, C. Walling, *Chem. Rev.* **1940**, 40, 351–412.

[44] H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6423–6428.

[45] a) N. Isenberg, M. Grdinic, *J. Chem. Educ.* **1969**, 46, 601–605; b) M. Grdinic, N. Isenberg, *Intra-Sci. Chem. Rep.* **1970**, 4, 145–162.

[46] F. Bacon, *Novum Organum* (Eds.: P. Urbach, J. Gibson), Open Court, Chicago, **1994**. Dies ist eine Kurzversion von Aphorismus 99, Buch I.