

Martin Quack

Modelle in der Chemie^{*}

„Wissenschaft wird aus Tatsachen aufgebaut, genauso wie ein Haus aus Steinen aufgebaut werden kann. Aber eine Anhäufung von Tatsachen ist genauso wenig Wissenschaft wie ein Haufen von Steinen ein Haus ist.“¹

1 Allgemeines und Definitionen

Ziel des Vortrages ist es, den Begriff des Modells und die Verwendung von Modellen in den Naturwissenschaften, insbesondere mit Beispielen aus der Chemie, auch im Grenzbe-
reich zur Physik, zu erläutern. Hierzu will ich einleitend versuchen, die Verwendung des
Wortes und Begriffes einzugrenzen und in Beziehung zu anderen Begriffen zu setzen
(Einleitung, Kap. 1). Sodann werde ich beispielhaft die Entwicklung besonders wichtiger
Modelle der Chemie erläutern, Atommodelle (Kap. 2), Molekülmodelle (Kap. 3), Mo-
delle der chemischen Bindung (Kap. 4) und Modelle von Prozessen in der Chemie
(Kap. 5). Anschließend werde ich die Grenzen solcher Modelle in der Chemie anhand
von neueren Entwicklungen aufzeigen (Kap. 6).

Die Ambivalenz der Verwendung von Wörtern ist allgegenwärtig, und im Zusammen-
hang mit dem Modellbegriff fällt mir ein Scherz eines berühmten Zürcher Stereochemikers,
des Nobelpreisträgers Vladimir Prelog, ein, der in seinem etwa 1979 in Göttingen ge-
haltenen Vortrag sagte: „Ich spiele gerne mit Modellen, wobei das gefährlich sein kann,
wenn man nur an die Affairen um Profumo denkt, der zu gerne mit (Photo-)Modellen
spielte ...“.

^{*} Zusammenfassung des Vortrages in der Sitzung der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse
der BBAW am 20. Februar 2003

¹ Frei übersetzt nach Henri Poincaré: *La Science et l'Hypothèse*, nach der englischen Ausgabe
Science and Hypothesis, Dover Publ. 1952: „On fait de la science avec des faits comme on
fait une maison avec des pierres/mais une accumulation de faits n'est pas plus une science
qu'un tas de pierres est une maison“.

Es ist offenbar zunächst nötig, die Verwendung des Modellbegriffes einzugrenzen. In der Chemie (wie auch allgemein in den Naturwissenschaften) ist das „Modell“ eines von mehreren Instrumenten des menschlichen Geistes zur Abbildung der Wirklichkeit, wobei die Existenz einer solchen vom menschlichen Geist unabhängigen äußeren Realität in der Regel zunächst einmal vorausgesetzt wird (von dieser Regel gibt es Ausnahmen, über die ich hier nicht sprechen will). Von der Wortgeschichte her hat sich der Begriff „Modell“ als Vorstellung einer Abbildung aus dem Lateinischen (*modulus* = Mass, Maßstab) über mittelalterliches Vulgärlatein (*modellus*) entwickelt und bis in das Italienische der Renaissance (*modello* = Muster, Abbild, Vorbild) erhalten. Hierbei ist meist impliziert, daß die Abbildung nicht 1:1, sondern in der Regel verkleinert oder vereinfacht ist. Auch ist das Verhältnis zwischen Modell und Realität zweiseitig: Das Modell kann nachträglich als Abbild einer vorher bestehenden Realität geschaffen werden oder aber eine Realität (z. B. ein Gebäude) kann nach einem vorher entworfenen Modell (im Geiste, auf dem Papier, im Atelier, im Labor) später „erstellt“ werden. Diese Zweiseitigkeit ist auch in der Chemie sehr geläufig, je nachdem, ob der Chemiker zum Beispiel analytisch einen in der Natur bestehenden Stoff als Modell „nachbaut“ oder ein Molekül nach einem in seinem Geiste (oder auf dem Papier) entworfenen Modell als „Molekülarchitekt“ neu aufbaut.

Da Modelle auch Teil der realen Welt sind, geht es eigentlich bei ihrer Verwendung darum, eine Beziehung zwischen verschiedenen Objekten der Realität herzustellen und hiermit die Realität zu verstehen (oder auch zu verändern).

Was bisher über „Modelle in der Chemie“ gesagt wurde, gilt auch für andere Instrumente des menschlichen Geistes zur Abbildung der Realität, gegen welche wir nun den Modellbegriff abgrenzen müssen.

1.1 Theorie

Unter einer Theorie (griechisch *θεωρία* = Schau, Erkenntnis) verstehen wir im allgemeinen eine exakte, treue Abbildung der Realität. Eine „richtige“ Theorie erhebt den Anspruch, bei voller Erkenntnis alles ganz richtig abzubilden, exakte Vorhersagen von zukünftigen Beobachtungen zu treffen sowie Rückblicke auf vergangene Beobachtungen in der Realität vorzunehmen. Sie ist der Versuch, „alles richtig zu machen“. Eine Theorie ist gemessen an ihrem Anspruch entweder richtig oder falsch („falsifizierbar“). In Wahrheit sind, mit Distanz betrachtet, allerdings alle Theorien falsch – immerhin wollen sie aber richtig sein. Insofern gibt es einen fließenden Übergang zu den beiden anderen zu diskutierenden Begriffen. In der Chemie kann man sagen, daß die Quantentheorie den Anspruch erheben kann, eine Theorie der Struktur und der Dynamik von Atomen und Molekülen (Kap. 2 und 3) sowie eine Theorie der Chemischen Bindung zu sein (Kap. 4, auch 6).

1.2 Hypothese

Eine Hypothese ist eine Theorie im Entstehen. Sie ist eine vorläufige Abbildung der Realität und insoweit vermutete Grundlage einer zukünftigen Theorie. Wörtlich übersetzt ist sie eine „Unterstellung“, wie die Realität aussehen könnte. Im Gegensatz zur Theorie muß sie den betrachteten Bereich der Natur nicht „vollständig“ beschreiben, sie kann ergänzt werden. Sie ist eine vorläufige Theorie. Eine Hypothese ist aber ansonsten einer Theorie recht ähnlich und ebenfalls falsifizierbar.

1.3 Modell

Das Modell erhebt in aller Regel nicht den Anspruch einer vollständig richtigen Abbildung der Realität. Vielmehr sollen gewisse „wesentliche“ Aspekte gut getroffen sein, „unwesentliche“ Teile der Realität dürfen falsch beschrieben oder ganz ausgelassen sein. Ein Modell ist eine nützliche, hilfreiche Abbildung der Wirklichkeit, nicht unbedingt eine exakte, treue Abbildung. Ein gutes Modell ist meist ein vereinfachtes Bild der Realität. Es kann in Beziehung zur Hypothese und Theorie in zwei unterschiedlichen Weisen verwendet werden: Erstens, in der Phase der Erkenntnis, in der wir noch keine genaue Kenntnis über und keine Theorie der Phänomene haben. Hier hilft das Modell geeignete Hypothesen zu bilden und Theorien zu entwerfen, der Weg ist also

beobachtete Tatsachen → Modell → Hypothese → Theorie

Zweitens, zu dem Zeitpunkt, da uns eine „vollständige Theorie“ der betrachteten Phänomene vorliegt; das Modell dient nunmehr der Vereinfachung, der Weg ist

Theorie → Modell

Das Modell ist ein vereinfachtes Bild der Theorie, die selbst den Anspruch erhebt, ein exaktes Bild der Realität zu sein. Sein Nutzen liegt darin begründet, daß oft die exakte Theorie gar nicht umsetzbar („realisierbar“) ist. So ist eine vollständige quantentheoretische Berechnung eines Proteins heute noch völlig illusorisch, wogegen einfache Modelle des Proteins leicht gebaut oder mit Computern graphisch abgebildet werden können. Selbst wenn eine vollständige Theorie mathematisch-numerisch realisierbar wäre, könnte ein vereinfachtes „Modell“ dem besseren Verständnis dienen, da unser Geist eher in der Lage ist, ein Modell zu „begreifen“, das hilft, Wesentliches von Unwesentlichem zu trennen. Ein Modell ist weder „richtig“ noch „falsch“. Es ist nicht falsifizierbar. Es erweist sich allenfalls als nützlich oder nutzlos, vielleicht als irreführend. Allerdings existiert auch die Auffassung, daß dieselbe Aussage auch für Theorien gilt – eine Betrachtungsweise also,

nach der die Übergänge zwischen den Begriffen fließend werden. Von Louis Pasteur gibt es eine hierzu passende Aussage: „Ce qui fait le mérite d’une théorie nouvelle ce n’est pas d’être vraie : il n’y a pas de théories vraies ; c’est d’être féconde“.² Damit wird der Wahrheitsanspruch von Theorien relativiert, die in ihrer Bedeutung eher als den Modellen ähnlich angesehen werden.

Unabhängig davon haben wir nun eine ungefähre Abgrenzung der drei Grundbegriffe physikalisch-chemischer Erkenntnis erreicht, etwa so, wie wir den Pazifik vom Atlantik abgrenzen können, auch wenn die Übergänge fließend sind.

In den folgenden Kapiteln soll die Verwendung von Modellen in der Chemie in ihrer historischen Perspektive anhand von Beispielen kurz erläutert werden.

2 Atommodelle in der Chemie

Daß die Materie aus Atomen aufgebaut ist, ist eine Modellvorstellung, die zur Hypothese und Theorie wurde. Die ursprünglichen Atommodelle der Chemie gehen auf das Atom (ατομος) des Demokrit und Leukipp zurück (ca. 400 v. Chr.). Atom- und Molekülbegriff wurden ursprünglich nicht scharf unterschieden. Die geringe Größe der Atome und die große Zahl in makroskopischen Proben gaben jedoch Anlaß zu Untersuchungen. Schon relativ früh (1646) hat der Mönch Johann Chrysostomus Magnenus auf der Grundlage des Demokritischen Atommodells die Zahl der „Atome“ (oder Moleküle) in einem Weihrauchkorn aus einem prinzipiell akzeptablen Geruchsexperiment ungefähr richtig abgeschätzt.³ Diese Tatsache ist wenig bekannt. Auch über die geometrischen Formen von Atomen hat schon Demokrit mit Hilfe indirekter Beobachtungen Schlüsse gezogen. Seit etwa 1800 wurde eine Symbolik entwickelt, die zunächst geometrisch-graphisch war (Dreiecke, Kreise etc., Pierre Auguste Adet, Jean Henri Hassenfratz, 1787, Dalton ca. 1810, „Kreise mit Inhalt“). Berzelius abstrahierte zur selben Zeit von diesen geometrischen Vorstellungen und führte die heute noch verwendeten Atomsymbole (Elementsymbole) ohne geometrische Vorstellung ein (H, C, N, O, S, ...). Diese Beschreibung ist immer noch Bestandteil der international akzeptierten chemischen Nomenklatur (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry). Das moderne Atommodell mit Atom-

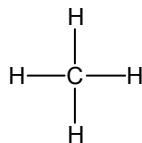
² Louis Pasteur, zitiert in: Quack, M.: Vorlesungsskript Allgemeine Chemie (Teil Physikalische Chemie, Kap. 1 Thermodynamik), Zürich 1994.

³ Vgl. Johann Chrysostomus Magnenus: Democritus reviviscens, zitiert in: Stückelberger, A.: Antike Atomphysik, München: Heimeran-Verlag 1979, sowie Quack: Allgemeine Chemie (Anm. 2), Kap. 2.

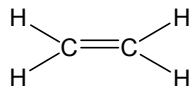
kernen und Elektronen geht auf Rutherford und Bohr (1913) zurück und führt schließlich zur Quantentheorie der Atome. Das Atommodell wurde in der Chemie eingeführt und nutzbringend verwendet, lange bevor es wirklich experimentell einwandfreie „Beweise“ für die Existenz von Atomen gab (die „Beweisführung“ erfolgte nach ca. 1850 bis 1910).

3 Molekülmodelle

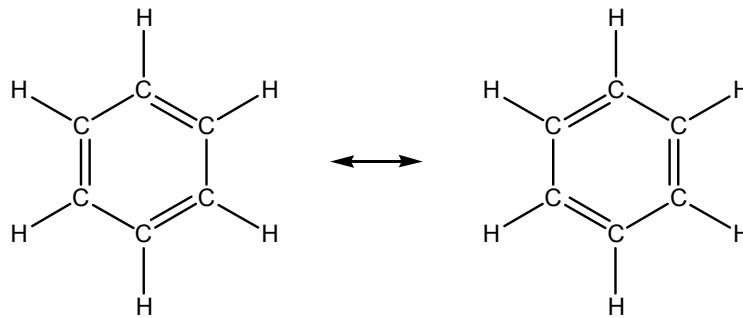
Auch der Aufbau der Materie aus Molekülen, die selbst wiederum aus Atomen zusammengesetzt sind, ist eine Modellvorstellung, die nach 1800 zu einer quantitativen Hypothese und Theorie wurde (Avogadro'sche Molekülhypothese). Für die Geschichte unserer Akademie ist vielleicht von Interesse, daß Avogadro seine Molekülhypothese (gleiche Volumina idealer Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Molekülen) auf der Grundlage einer Analyse von Experimenten von Gay-Lussac aufbaute. Diese haben ihren Ursprung in der kurzen Episode einer Zusammenarbeit von Gay-Lussac und Alexander von Humboldt im Dezember 1804. Nach Avogadro kommen wir auf der Basis dieser Untersuchungen zur Knallgasreaktion $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ zu dem Schluß, daß die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff aus Molekülen mit jeweils zwei Atomen bestehen. Die geometrischen Molekülmodelle nach Dalton (um 1810) ähneln vielfach den noch heute verwendeten Modellvorstellungen der Chemiker. Sie wurden zunächst durch die abstraktere Symbolik nach Berzelius und Liebig (bis 1850) ersetzt (die „Bruttoformeln“ der Chemie, wie CH_4 , die bis heute fester Bestandteil der chemischen Nomenklatur geblieben sind). Planare Bindungs- und Strukturmodelle wurden nach 1850 von Loschmidt, Couper, Lothar Meyer und Kekulé verwendet, was auch in der endgültigen Form bis heute in der Nomenklatur erhalten blieb, zum Beispiel für Methan, CH_4 :



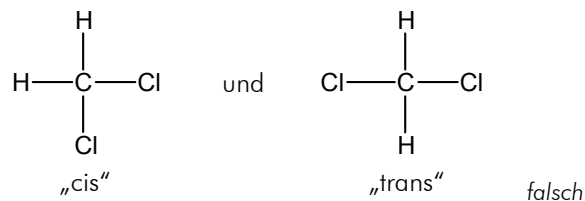
Es wurde der Begriff der Valenz und der Doppelbindung eingeführt, zum Beispiel Ethylen:



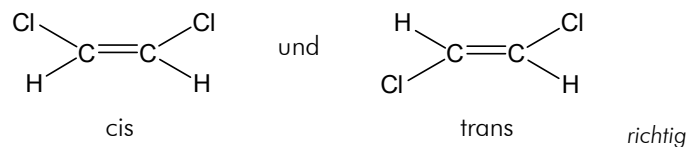
und Benzol (mit zwei „äquivalenten“ Repräsentationen nach Kekulé oder „Resonanzstrukturen“ nach Pauling):



Ein wichtiger Schritt war der Übergang zur dreidimensionalen räumlichen Modelldarstellung durch van't Hoff und Le Bel 1874. Die dreidimensionalen Modelle (Tetraeder für Methan etc.), die van't Hoff sich zur Veranschaulichung gebaut hat, sind besonders bekannt. Sie entsprechen einem Modell des „Molekülarchitekten“ und bilden bis heute die Grundlage der organischen Stereochemie. Sie erklären die Abwesenheit der scheinbaren (hypothetischen) Isomerie am Methylenechlorid CH_2Cl_2 , die in der Ebene existieren würde,

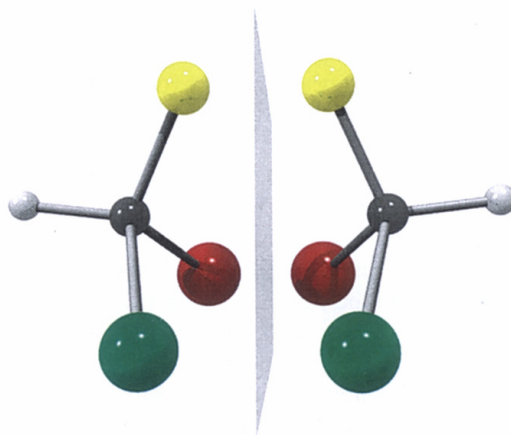


während in der tetraedrischen Gestalt beide „Isomere“ identisch sind, was dem experimentellen Befund entspricht. CH_2Cl_2 ist nicht eben, sondern ungefähr tetraedrisch gebaut; „cis“- und „trans“-Isomere gibt es hier nicht (Isomere sind Moleküle gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Geometrie). Demgegenüber existiert beim Dichlorethylen ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) eine entsprechende cis-trans-Isomerie in der tatsächlich ebenen Geometrie:



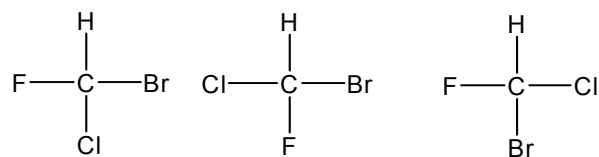
Weiterhin erklärt das räumliche tetraedrische Strukturmodell des vierbindigen Kohlenstoffatoms mit vier nach den Tetraederecken gerichteten „Einfachbindungsvalenzen“ das Phänomen der Spiegelbildisomerie im CHFClBr (Fluorchlorbrommethan). Die beiden Iso-

mere sind hier „Enantiomere“, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Sie sind wie die linke und rechte Hand geometrisch unterscheidbar, aber energetisch exakt (symmetrisch) äquivalent, wegen der Spiegelbildsymmetrie des Raumes (siehe Kap. 6). Die folgende Abbildung zeigt eine moderne Computergraphik der beiden Enantiomeren (Spiegelbildisomeren) von CHFClBr , die bunt aussieht, aber vom Konzept her gegenüber den van't Hoff'schen Modellen nichts Neues erbringt. Man kann sich mit einem tetraedrischen räumlichen Modell leicht klarmachen, daß es genau diese beiden spiegelbildlich symmetrischen Isomeren des CHFClBr gibt.



Richtige räumliche Struktur der Spiegelbildisomeren von CHFClBr

Demgegenüber erwartet man bei einer hypothetischen planaren Geometrie drei Isomere, mit jeweils F, Cl, oder Br transständig zum Wasserstoff H:



Falsche planare Modelle zu Isomeren des CHFClBr

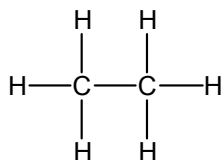
Es ist bemerkenswert, daß erst seit etwa 1950 durch Röntgenstrukturuntersuchungen von J. Bijvoet bekannt ist, welches der beiden spiegelbildähnlichen Enantiomeren, das in der belebten Natur vorkommt (z. B. die L-Aminosäure L-Alanin in den Proteinen), unserem

nachgebauten makroskopischen Modell entspricht (Frage der sogenannten „absoluten“ Konfiguration). All diese Modellvorstellungen sind auch heute noch in der modernen Stereochemie allgegenwärtig. Es gibt Modellbaukästen (z. B. die Dreiding-Modelle), mit denen makroskopische Molekülmodelle gebaut werden können. Die Entdeckung der DNS-Doppelhelixstruktur im Jahre 1953 durch Crick und Watson beruhte auf einem zu van't Hoff's Modellen völlig analogen, sehr einfachen Modellbau. In Anbetracht der ungeheuren Fruchtbarkeit dieser Modelle ist es von Interesse, daß van't Hoff's räumliche Modellvorstellungen zu seiner Zeit heftig angegriffen wurden (z. B. von Hermann Kolbe im Journal für praktische Chemie 1877). Das tat dem Ruhm van't Hoff's aber später keinen Abbruch: Er erhielt 1901 den ersten Nobelpreis für Chemie. Allerdings hat auch die hierauf gegründete moderne und weitverbreitete Art der „Legochemie“ ihre Grenzen, die seit dem Entstehen der Quantenmechanik und der Theorie der chemischen Bindung klargeworden sind. Die einfache Vorstellung, die Moleküle seien nur verkleinerte Formen unserer makroskopischen Modelle, bei denen wir die Atome mit Steckverbindungen gemäß ihren Valenzen zu Molekülen zusammensetzen können, ist aus der heutigen quantenmechanischen Sicht allerdings eher eine Karikatur als ein treues Abbild der Moleküle. Dennoch bleibt diese geometrische Modellvorstellung auch gegenwärtig in Computermodellen der Chemie weit verbreitet. Zum Beispiel wird sie zu Planungen in der pharmazeutischen Chemie eingesetzt, wenn man Wirkstoffmoleküle modellmäßig in Enzyme einpaßt – etwa so wie nach dem Konzept von Fischer ein Schlüssel in ein Schloß, oder bei „händigen“, chiralen Molekülen eine Hand in einen Handschuh paßt.

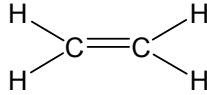
4 Bindungsmodelle in der Chemie

Im 19. Jahrhundert übernahmen die Chemiker das Demokritische Bindungsmodell, nach dem sich Atome zu Molekülen mit „Haken und Ösen“ verbinden. Ein Bindungshaken zwischen zwei Atomen führt zu einer Einfachbindung, zwei Bindungshaken zwischen zwei Atomen zur Doppelbindung, drei Bindungshaken zur Dreifachbindung:

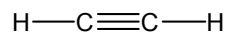
C–C Einfachbindung im Ethan



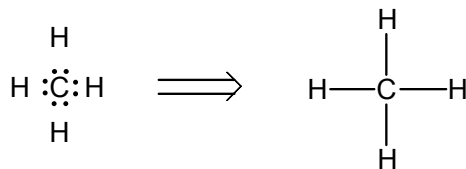
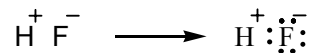
C=C Doppelbindung im Ethylen



C≡C Dreifachbindung im Acetylen



Jede Bindung wird durch einen „Valenzstrich“ dargestellt. Ein Atom hat eine feste Zahl von Valenzen (im Beispiel das Wasserstoffatom H eine, das Kohlenstoffatom C vier). Hiermit lassen sich Molekülbindungsmodelle systematisch aufbauen (sog. kovalente Bindungen). Später kam die Vorstellung des Aufbaus von Molekülen und Kristallen aus geladenen Ionen hinzu (nach Arrhenius ab 1884), wie Na^+Cl^- , die durch elektrostatische Kräfte gebunden werden. Beide Vorstellungen der ionischen und der kovalenten Bindung lassen sich nach Lewis (ab 1920) mit Hilfe des Rutherford-Bohrschen Atommodells und der Oktettregel verstehen. So entspricht zum Beispiel ein Valenzstrich dann einem gemeinsamen Elektronenpaar zwischen zwei Atomen:



Jeder Punkt ein Elektron,
jeder Bindestrich zwei
Valenzelektronen.

Sowohl das Bindungsmodell als auch die Symbolik haben sich bis heute erhalten und sind Bestandteil der chemischen Nomenklatur.

Eine Theorie der chemischen Bindung ergibt sich aus der Quantenmechanik seit 1925. Vereinfachte „Modelltheorien“, die hierauf aufbauen, sind das Valenzbindungsmodell von Pauling und das MO-Modell von Hund und Mulliken sowie das Hückel-MO-Modell (HMO-Modell). All diese Modelle finden immer noch Anwendung. Sie führen zum Beispiel zu einer konsistenten Beschreibung der symmetrischen Bindungsverhältnisse im Benzol. Diese Modelle sind eigentlich mathematische Modelle, Vereinfachungen der zugrundeliegenden Theorie auf der Basis der Vielelektronen-Schrödingergleichung. Es gibt jedoch zahlreiche weiter vereinfachte geometrische Modelle der verwendeten „Molekülorbitale“,

die weithin in der Lehrbuchliteratur verwendet werden und weitestgehend dem heutigen Stand der Modellbildung für die chemische Bindung entsprechen. Seit etwa 1960 arbeitet auch der praktisch-experimentell-synthetisch orientierte Chemiker vorwiegend mit solchen Modellvorstellungen aus der MO-Theorie („Molekülorbitaltheorie“, eigentlich ein vereinfachtes Modell). In all diesen mathematischen Modellen, wie auch in vielen anderen Modelltheorien in Physik und Chemie, wird eine sehr komplizierte Differentialgleichung aus der „vollständigen Theorie“ durch eine stark vereinfachte „Modellgleichung“ ersetzt (oder der vollständige Hamiltonoperator durch einen „Modellhamiltonoperator“). Der Begriff des Modells wird hier auf ein mathematisches Objekt angewendet.

5 Modelle von Prozessen in der Chemie

Um über die Struktur hinaus chemische Prozesse und Reaktionen zu beschreiben, verwendet man zeitabhängige mathematische Modelle. Hierzu zählen die Modelle der klassischen Moleküldynamik (molecular modelling), welche die Bewegungen der Atome in Molekülen mit Kraftfeldern und klassisch-mechanischen Bewegungsgleichungen beschreibt. Ferner gehören hierzu die Differentialgleichungen der Kinetik und weiter vereinfachte kinetische Modelle, um etwa die Charakteristika von Kettenreaktionen und Explosionen zu beschreiben. Oft wird hier die Nomenklatur „Theorie“ oder „Modell“ vermischt. So spricht man von der „Theorie des Übergangszustandes“ und der „RRKM-Theorie“ (eigentlich Näherungstheorien oder eben Modelle der Reaktionskinetik), während man in einer verallgemeinerten Form solcher kinetischer „Theorien“ den bescheideneren Namen „statistisches Modell adiabatischer Reaktionskanäle“ gewählt hat. In all diesen Fällen handelt es sich aber um Modelle der Reaktionskinetik.⁴ Die heutige Theorie chemischer Reaktionen gründet sich auf die zeitabhängige Schrödingergleichung.⁵ Ich will hierauf nicht näher eingehen und verweise auf die zitierte Literatur (siehe Anm. 4 und 5).

⁴ Vgl. Quack, M. & J. Troe: Statistical Adiabatic Channel Models. In: Schleyer, R., Allinger, N., Clark, T., Gasteiger, J., Kollman, P. A., Schaefer, H. F. III & P. R. Schreiner (Hg.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 4, New York: John Wiley & Sons 1998, S. 2708–2726.

⁵ Siehe Luckhaus, D. & M. Quack: Gas Phase Kinetics. In: Moore, J. H. & N. D. Spencer (Hg.), *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, Vol. 1 (Fundamentals), Chapter A. 3. 4, Bristol: IOP publishing 2001, S. 653–682; siehe weiter dies.: *Gas Phase Kinetics Studies*. In: Ebenda., Vol. 2 (Methods), Chapter B. 2. 5, S. 1871–1904; siehe auch Marquardt, R. & M. Quack: Energy Redistribution in Reacting Systems. In: Ebenda, Vol. 1 (Fundamentals), Chapter A. 3. 13, S. 897–936.

6 Grenzen der Modelle in der Chemie und Grenzen unseres heutigen Verständnisses der Chemie

So fruchtbar und weit verbreitet sie sein mögen, die einfachen Modellvorstellungen der Chemie stoßen vielerorts an Grenzen. Unser heutiges Verständnis der chemischen Bindung, der Struktur und Dynamik von Molekülen gründet sich weitgehend auf die Quantentheorie, die Lösungen der zeitabhängigen und der zeitunabhängigen Schrödingergleichung. Auch hier gibt es Grenzen. Während zum Beispiel die Superposition eines linkshändigen und eines rechtshändigen Moleküls in einem Paritätsisomer (gleichzeitig linke und rechte Hand) den geometrischen Modellvorstellungen des Chemikers prinzipiell widerspricht, aber bei einfachen Molekülen wie H_2O_2 (Wasserstoffperoxid) unseren spektroskopischen Experimenten entspricht, ist es bis heute unbekannt, ob wir eine solche Annahme auch für Makromoleküle (DNS; Proteine) machen dürfen.⁶ Die Superpositionsform eines linkshändigen und rechtshändigen makroskopischen Objektes oder auch nur eines größeren stabilen chiralen Moleküls ist bis heute noch nicht beobachtet worden, was allerdings nicht ausschließt, daß sie existiert. Nach der heutigen Strukturhypothese chiraler Moleküle sollte man jedoch annehmen, daß es bei einem Molekül wie CHFClBr (Fluorchlorbrommethan) prinzipiell vier Isomere gibt, von denen zwei die beiden Enantiomere bilden, die wir als Bild und Spiegelbild in Kapitel 3 besprochen haben.

Komplementär dazu existieren die beiden „Paritätsisomere“ mit positiver und negativer Parität, die eine Aussage über die Symmetrie der molekularen Wellenfunktion enthält.⁷ Diese Paritätsisomere sind räumlich nicht lokalisierte Strukturen und entziehen sich der gewöhnlichen geometrischen Anschauung. Sie lassen sich aber durch ein einfaches mathematisches Modell beschreiben. Stellt man nämlich den quantenmechanischen Grundzustand der „linken“ Struktur im Bild zu CHFClBr durch eine Wellenfunktion φ_L (oder einen Zustandsvektor $|\varphi_L\rangle$) dar und den rechten, enantiomeren Zustand durch φ_R , so erhält man die Paritätsisomere als Superposition:

⁶ Vgl. Quack, M.: Molecular femtosecond quantum dynamics between less than yoctoseconds and more than days: Experiment and theory. In: Manz, J. & L. Woeste (Hg.), *Femtosecond Chemistry, chapter 27* (Proc. Berlin Conf. Femtosecond Chemistry), Weinheim: Verlag Chemie 1994, S. 781–818.

⁷ Vgl. ebenda.

$$\begin{array}{ll} \pi\text{-Isomer} & \chi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_L + \varphi_R) \\ \mu\text{-Isomer} & -\chi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_L - \varphi_R) \end{array}$$

Es gibt also nicht nur die beiden Isomere L und R , die im Bild als räumliche Modelle dargestellt sind (nach der chemischen Nomenklatur würde man heute R und S oder D und L schreiben), sondern auch die „unanschaulichen“ Isomere π (positive Parität) und μ (negative Parität), die keiner räumlich lokalisierten Geometrie entsprechen, die sich aber durch ihre hochaufgelösten Spektren prinzipiell von den R - und L -Isomeren unterscheiden lassen. Strenggenommen muß man allerdings sagen, daß die experimentelle Erzeugung dieser Isomere für stabile chirale Moleküle wie CHFClBr bis heute nicht gelungen ist; man müßte also von hypothetischen Isomeren sprechen. Experimentelle Ansätze zur Erzeugung der ungewöhnlichen π - und μ -Isomere existieren aber⁸ und führen zu prinzipiellen, neuen Aussagen zur Struktur und Dynamik von chiralen Molekülen.⁹

Wir kommen hier in einen Bereich, in dem sich die intuitiven Modellvorstellungen eines typischen Quantenphysikers und eines typischen Strukturchemikers prinzipiell unterscheiden. Die grundsätzliche Frage wurde schon von Schrödinger am Beispiel seines bekannten „Katzenexperimentes“ aufgeworfen (mit einer hypothetischen Katze, deren Zustand einer Superposition der Zustände „lebendige Katze“ und „tote Katze“ entspricht), wobei dieses Experiment nicht sinnvoll realisierbar ist, während analoge Experimente im Bereich der Molekülphysik realisierbar wären und zum Teil auch realisiert wurden (z. B. am C_{60} , schon fast ein Makromolekül¹⁰). Es bleibt bis heute unbekannt, wo die Grenze des Übergangs zur klassischen Strukturbildung liegt, ob es eine solche Grenze überhaupt gibt und falls ja, wie sie zustande kommt.

Ein weiteres Beispiel für die Grenzen der Modellvorstellung in der Stereochemie ist die seit van't Hoff vermutete Äquivalenz von linkshändigen und rechtshändigen Enantiomeren (Spiegelbildisomeren). Wir wissen heute aus dem „Standardmodell“ der elektroschwachen Wechselwirkung in der Hochenergiephysik, daß diese Äquivalenz nicht existiert.¹¹ Aller-

⁸ Vgl. Quack, M.: On the measurement of the parity violating energy difference between enantiomers. In: Chem. Phys. Lett. 132 (1986), S. 147–153.

⁹ Vgl. ders.: Struktur und Dynamik chiraler Moleküle. In: Angewandte Chemie 101 (1989), S. 588–604, Angewandte Chemie (Intl. Ed.) 28 (1989), S. 571–586.

¹⁰ Vgl. hierzu Zeilinger, A.: Einsteins Schleier. München: Verlag C. H. Beck 2003.

¹¹ Vgl. Quack, M.: Intramolekulare Dynamik: Irreversibilität, Zeitumkehrsymmetrie und eine absolute Moleküluhr. In: Nova Acta Leopoldina 81, N. F. 314 (1999), S. 137–173; vgl. weiter

dings stoßen wir hier an eine Grenze und gelangen in einen Bereich, in dem eine neue Modellvorstellung in der Chemie (z. B. die vermutete Nichtäquivalenz von Molekülen und ihrer Enantiomere aus Antimaterie) zu einer neuen Hypothese zur Struktur der Materie und der Zeit führt.¹²

Unser Überblick über Modelle in der Chemie zeigt uns die Fruchtbarkeit der Modellbildungen, die von den frühen Atommodellen der Griechen Demokrit und Leukipp zu heute noch teils spekulativen Vorstellungen an der Grenze der modernen Erkenntnisse zur Molekülstruktur und Dynamik führen.

ders.: How Important is Parity Violation for Molecular and Biomolecular Chirality? In: *Angewandte Chemie* 114 (2002), S. 4812–4825; auch *Angew. Chem.* 41 (2002), S. 4618–4630.

¹² Vgl. ders.: On the measurement of CP-violating energy differences in matter-antimatter enantiomers. In: *Chem. Phys. Lett.* 231 (1994), S. 421–428; siehe ders.: Von den „unmessbar schnellen“ chemischen Reaktionen zur Bestimmung ultrakurzer Zeiten für chemische Primärprozesse. In: *Akademie-Journal der Union der deutschen Akademien der Wissenschaften (Themenschwerpunkt Chemie)* 1 (2003), S. 38–44; siehe ders.: Molecular spectra, reaction dynamics, symmetries and life (Paracelsus Prize lecture). In: *Chimia* 57 (2003), S. 147–160.