

Karl Jug

Zweihundert Jahre
Entwicklung der
Theoretischen
Chemie im
deutschsprachigen
Raum



Springer Spektrum

Zweihundert Jahre Entwicklung der Theoretischen Chemie im deutschsprachigen Raum

Karl Jug

Zweihundert Jahre
Entwicklung der
Theoretischen Chemie im
deutschsprachigen Raum

 Springer Spektrum

Karl Jug
Theoretische Chemie
Leibniz Universität Hannover
Hannover, Deutschland

ISBN 978-3-662-43364-5
DOI 10.1007/978-3-662-43365-2

ISBN 978-3-662-43365-2 (eBook)

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Planung und Lektorat: Dr. Rainer Münz, Sabine Bartels

Redaktion: Tatjana Strasser

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Springer Spektrum ist eine Marke von Springer DE. Springer DE ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media
www.springer-spektrum.de

Vorwort

Die Idee zu diesem Buch ist entstanden durch Gespräche mit meinem Kollegen Manfred Heinemann, der Jahrzehnte lang das Zentrum für Zeitgeschichte von Bildung und Wissenschaft an der Universität Hannover geleitet hat. Ich lernte ihn 2003 anlässlich des von mir organisierten Kolloquiums zum 100. Geburtstag von Hans Hellmann kennen und blieb mit ihm im Kontakt. Als er Jahre später von meinem Genealogieprojekt Theoretische Chemie erfuhr, ermunterte er mich, die Essenz aus dieser Datenbank in Buchform zu bringen. Da ich als Zeitzeuge die Entwicklung der Theoretischen Chemie in Deutschland seit 50 Jahren verfolgt und mitgestaltet habe, war diese Einladung sehr willkommen. So soll nun dieses Buch dazu dienen, auch dem fachfremden Leser die Möglichkeit zu bieten, Einblick in die Entwicklung einer Wissenschaft zu nehmen. Die Beschränkung auf den deutschsprachigen Raum war aus Sachgründen geboten. Meine direkte eigene Erfahrung beschränkt sich weitgehend auf diesen Raum. Eine Erweiterung auf die Theoretische Chemie weltweit würde vom Umfang her den Rahmen sprengen und die Motivation für eine solche Entwicklung könnte nicht mehr unmittelbar nachvollzogen werden. Trotzdem habe ich auch Wissenschaftler aus anderen Ländern mit einbezogen, soweit sie wesentliche Kontakte zum deutschsprachigen Raum hatten oder haben. Insofern kann dieses Buch über den deutschsprachigen Raum hinaus ein lebendiges Bild dieser Fachrichtung der Chemie im internationalen Umfeld vermitteln.

Viele Kollegen haben mit Informationen und Anregungen ergänzende Aspekte beigetragen – Ihnen gilt mein besonderer Dank.

Hannover, im Mai 2014

Karl Jug

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Chemie im 19. Jahrhundert	3
3	Die Ursprünge der modernen Theoretischen Chemie aus der Physik	13
3.1	Quantentheorie und Quantenmechanik	13
3.2	Erich Hückel	21
3.3	Hans Hellmann	25
4	Die Gründungsphase der modernen Theoretischen Chemie aus der Chemie	31
4.1	Vorläufer	31
4.2	Hermann Hartmann	33
4.3	Weitere Repräsentanten der Gründungsphase	37
5	Die Etablierung an den Universitäten	55
5.1	Die resultierenden Zentren	55
5.1.1	Frankfurt	55
5.1.2	Marburg	73
5.1.3	Göttingen	76
5.1.4	München	85
5.1.5	Berlin	91
5.1.6	Stuttgart	92
5.1.7	Gießen	95
5.1.8	Wien	102
5.1.9	Zürich	107
5.2	Weitere Einflüsse	110
5.2.1	Inland	110
5.2.2	Ausland	115
5.3	Entwicklung in der DDR	123
5.3.1	Ostberlin	123

5.3.2	Leipzig	124
5.3.3	Dresden	128
5.3.4	Jena	130
5.3.5	Merseburg	131
5.3.6	Halle	132
6	Nationale und internationale Akzeptanz	135
6.1	Ausbildung von Forschungsrichtungen	135
6.1.1	Modellmethoden	136
6.1.2	Semiempirische Methoden	137
6.1.3	Ab initio-Methoden einschließlich relativistischer Effekte	141
6.1.4	Dichtefunktionalmethoden und Molekulardynamik	145
6.1.5	Green'sche Funktionen und vibronische Kopplung	147
6.1.6	Simulationsmethoden	150
6.2	Anwendungen in der Chemie	151
6.2.1	Moleküle und Cluster	151
6.2.2	Reaktionsdynamik	155
6.2.3	Spektroskopie	158
6.2.4	Oberflächen und Katalyse	160
6.2.5	Festkörper	164
7	Weitere Entwicklung bis heute	165
8	Die Zeitschrift Theoretica Chimica Acta	177
9	Sommerschulen für Theoretische Chemie	181
10	Symposien für Theoretische Chemie	187
11	Die Arbeitsgemeinschaft Theoretische Chemie	193
12	Das Info Theoretische Chemie	197
13	Tabellen	199
14	Quellen und Danksagung	221
14.1	Quellen	221
14.2	Danksagung	221
Literatur		223
Sachverzeichnis		283
Personenverzeichnis		289

Die Theoretische Chemie ist ein alter und zugleich junger Zweig am Baum der Chemie. Wie aus einem umfassenden und anschaulich bebilderten Werk über die Chemie hervorgeht, kann diese Wissenschaft auf eine 7000 Jahre alte Geschichte zurückblicken [1]. Schon im Altertum gab es chemische Techniken wie die Färbetechnik oder die Löttechnik. Aber diese empirisch entwickelten Techniken stellten noch keine Wissenschaft dar. Stattdessen stand eine Naturphilosophie im Vordergrund, die wir heute als Alchemie bezeichnen und die erst nach und nach von der Chemie und Pharmazie abgelöst wurde [2]. Selbst im 16. Jahrhundert gab es nur eine Praktische Chemie, die rein empirisch die Trennung von Silber und Blei durchführen und beschreiben konnte, wie man dem Werk von Georgius Agricola *De re metallica* entnehmen kann [3]. Es fehlte das notwendige Gedankengebäude, um aus dieser „Kunst“ eine Wissenschaft zu machen. Erst im 18. Jahrhundert begann sich ein solches zu entwickeln. Aber noch gegen Ende des 18. Jahrhunderts zweifelte Kant daran, dass die Chemie jemals eine Wissenschaft werden könnte, weil sie der mathematischen Beschreibung unfähig sei [4]. Wörtlich heißt es: „Solange als noch für die chymischen Wirkungen der Materien aufeinander kein Begriff ausgefunden wird, der sich construieren läßt, d. i. kein Gesetz der Annäherung oder Entfernung der Theile angeben läßt, nach welchem etwa die Proportionen ihrer Dichtigkeiten u. d. g. ihre Bewegungen samt ihren Folgen sich im Raume a priori anschaulich machen und darstellen lassen (eine Forderung, die schwerlich jemals erfüllt werden wird), so kann Chymie nichts mehr als systematische Kunst, oder Experimentallehre, niemals aber eigentliche Wissenschaft werden, weil die Principien derselben bloß empirisch sind und keine Darstellung a priori in der Anschauung erlauben, folglich die Grundsätze chymischer Erscheinungen ihrer Möglichkeit nach nicht im mindesten begrifflich machen, weil sie der Anwendung der Mathematik unfähig wird.“

Andererseits galt die Theoretische Chemie schon zu Anfang des 19. Jahrhunderts unter Chemikern als eine Wissenschaft, wurde aber der Praktischen Chemie nachgeordnet, die als Kunst galt. In der Lehre waren Theoretische Chemie und Praktische Chemie die Grundfächer in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Aus der Theoretischen Chemie entwickelte sich die Anorganische und Organische Che-

mie, während sich die Praktische Chemie als Analytische Chemie und Technische Chemie weiterentwickelte. Eine neue Richtung der Theoretischen Chemie entstand in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts über die Physikalische Chemie, die die Bezeichnung Theoretische Chemie für sich in Anspruch nahm. Eine große Wende ergab sich im Jahr 1900 mit der Entdeckung der Quantelung der Energie durch Max Planck. In kurzer Folge wurden eine Quantentheorie und eine Quantenmechanik entwickelt, die sich zunächst auf Atome und dann auf Moleküle anwenden ließen. Auch hier waren in Deutschland Physiker, nämlich Erich Hückel und Hans Hellmann, führend. Das Gedankengebäude von Erich Hückel fand Ende der 1930er Jahre Einlass in die Chemie und wurde Ausgangspunkt für eine Theorieentwicklung. Nach dem Zweiten Weltkrieg kam diese Entwicklung besonders in Frankfurt durch Hermann Hartmann zum Tragen. In anderen Ländern wie den USA und England war die Theoretische Chemie schon früher weitergekommen [5]. Das schon von Hellmann im Titel seines Lehrbuchs benutzte Wort Quantenchemie prägte diese neue Richtung in der Chemie. Neben Frankfurt entstanden an weiteren Universitäten Forschungsrichtungen der Quantenchemie, die sich zu Zentren entwickelten. Die ersten Quantenchemiker kamen überwiegend aus der Physik und hatten das mathematische Rüstzeug, um die für Untersuchungen von Moleküleigenschaften zentrale Schrödinger-Gleichung auf Probleme der chemischen Bindung anzuwenden. Andererseits waren Kontakte mit dem Ausland unerlässlich. Diese Kontakte vom deutschsprachigen Raum zum Ausland geben drei verschiedene Aspekte der Entwicklung der Theoretischen Chemie im deutschsprachigen Raum wieder. Nach dem Zweiten Weltkrieg war die Theoretische Chemie hierzulande noch wenig entwickelt. Junge Wissenschaftler gingen deshalb zunächst vereinzelt, dann in größerer Zahl ins Ausland, insbesondere in die USA, um von den dort schon vorhandenen Standards zu lernen. Dann kehrten sie nach kurzer Zeit wieder nach Deutschland, Österreich und in die Schweiz zurück, um das Gelernte in Forschung und Lehre anzuwenden und weiterzuentwickeln. Seit Mitte der 1960er Jahre wurde besonders Deutschland durch Neugründungen von Professuren für die Theoretische Chemie attraktiv und blieb es bis zum Ende der 1970er Jahre. Deshalb gab es in einer zweiten Phase auch einen Rückfluss und Zufluss von Wissenschaftlern aus dem Ausland, die dort viele Jahre verbracht und dort ihre Karriere gemacht hatten. Seit den 1980er Jahren war die Theoretische Chemie hierzulande etabliert, und es entwickelten sich in einer dritten Phase Kooperationen mit Kollegen aus aller Welt, die bis heute fortbestehen oder neu entstanden sind. Dies bedeutete neben der errungenen nationalen auch internationale Akzeptanz. In einem globaler werdenden Umfeld gibt es inzwischen zahlreiche Anwendungsgebiete der Theoretischen Chemie, die von der Physikalischen Chemie, Anorganischen Chemie und Organischen Chemie bis in die Festkörperchemie und Materialforschung sowie Biochemie und Biologie hineinreichen. Von dieser Entwicklung soll in den folgenden Kapiteln die Rede sein.

Die Theoretische Chemie hat eine mehr als zweihundert Jahre alte Tradition in der Chemie. Zu Anfang des 19. Jahrhunderts, als die Chemie sich als eigenständige Wissenschaft zu etablieren begann, erschienen ein- oder mehrbändige Werke zur Theoretischen Chemie in deutscher Sprache. **Alexander Nicolaus Scherer** (1771–1824) [6] veröffentlichte 1800 den ersten Band des *Archiv für die theoretische Chemie* [7]. Sein Anliegen war es, der Theorie Lavoisiers in Deutschland zur Geltung zu verhelfen, die das Prinzip der Oxidation klärte und die alte Phlogistontheorie zu Fall brachte. Scherer war im selben Jahr ordentlicher öffentlicher Lehrer an der Friedrichs-Universität in Halle geworden, eine Stellung, die man später als ordentlicher Professor bezeichnete. Er hatte schon einige Werke über die Chemie geschrieben und wechselte zwei Jahre später nach Dorpat. 1808 erschien der *Grundriß der theoretischen Chemie* von **Friedrich Stromeyer** [8], ein Lehrbuch für Chemie- und Medizinstudenten. Stromeyer wurde 1776 in Göttingen geboren und starb dort 1835 [9, 10]. Sein Vater war Professor für Medizin, und Stromeyer studierte ebenfalls Medizin, dazu Botanik und Pharmazie. Er promovierte 1800 in Medizin [11]. 1802 wurde Stromeyer Privatdozent für Chemie und Medizin in der Medizinischen Fakultät und 1805 außerordentlicher Professor der Medizin. 1806 wurde er Leiter des Chemischen Laboratoriums und 1810 ordentlicher Professor in der medizinischen Fakultät. Zeitgleich mit Stromeyers Werk erschien das *Handbuch der theoretischen Chemie* von **David Hieronymus Grindel** (1776–1836) [12]. Grindel war zu dieser Zeit Professor für Chemie an der Universität Dorpat [13]. Vorher war er Apotheker in Riga und bekannt als Herausgeber des *Russischen Jahrbuchs für Pharmazie*. Er richtete ein chemisches Laboratorium ein. 1810 wurde er für zwei Jahre Rektor der Universität und blieb bis 1814 in Dorpat. Wegen des geringen Professorengehalts ging er dann wieder nach Riga und kaufte die dortige Apotheke zurück. Die Arbeit in der Apotheke überließ er anderen und widmete sich seinen wissenschaftlichen Studien. Aus dem bisher Gesagten wird klar, dass unter Theoretischer Chemie der Kenntnisstand auf dem Gebiet der Chemie verstanden wurde, der im Gegensatz zur Angewandten Chemie keine experimentellen Arbeiten umfasste.

Berühmt ist noch heute das *Handbuch der theoretischen Chemie* [14] von **Leopold Gmelin** [15], dessen drei Bände 1817–1819 in der ersten Auflage erschienen.

In diesem Handbuch erfasste Gmelin das gesamte chemische Wissen seiner Zeit. Auch die organische Chemie war in Band 3 vertreten. Leopold Gmelin wurde 1788 in Göttingen geboren und starb 1853 in Heidelberg. Er stammte aus einer weitverzweigten Familie von Apothekern und Professoren mit Zentrum in Tübingen [16]. Sein Vater Johann Friedrich Gmelin (1748–1804) [17] wurde 1775 Professor für Botanik und Chemie in Göttingen und 1778 zum ordentlichen Professor für Medizin ernannt. Er richtete 1783 ein chemisches Laboratorium ein. Leopold Gmelin nahm 1804 an den chemischen Vorlesungen seines Vaters teil. Er wurde aber schon im selben Jahr von seinem Vater nach Tübingen geschickt, um in der Familienapotheke zu arbeiten und gleichzeitig Vorlesungen an der Universität zu hören. Nach seiner Rückkehr nach Göttingen arbeitete er bei Friedrich Stromeyer, dem Nachfolger seines 1804 verstorbenen Vaters. 1812 promovierte er in Göttingen mit einer experimentellen Arbeit, die er in Tübingen begonnen und in Wien weitergeführt hatte. Nach einem kurzen Aufenthalt in Italien kehrte er nach Göttingen zurück und arbeitete unter der Leitung Stromeyers über die Analyse des Minerals Häüyn, das nach dem französischen Mineralogen Häüy benannt wurde. Mit dieser Arbeit habilitierte er sich 1813 in Heidelberg. Bereits 1814 wurde Gmelin dort zum Extraordinarius ernannt. 1815 ging er nach Paris, um seine Ausbildung fortzusetzen. Er arbeitete bei Louis-Nicolas Vauquelin (1763–1829) [18], begegnete aber auch Joseph Louis Gay-Lussac (1778–1850) [19], Louis Jacques Thénard (1777–1857) [20] und René Just Häüy (1743–1822) [21]. Nach seiner Rückkehr aus Paris lehrte er wieder in Heidelberg. 1817 wurde er Ordinarius, nachdem er zuvor die Nachfolge von Heinrich Klaproth (1743–1817) [22] in Berlin abgelehnt hatte. Damit hatte die Chemie erstmals einen Lehrstuhl in der medizinischen Fakultät. Die Motivation zur Publikation seines Handbuchs lag darin, dass es bis dahin kein bleibend erfolgreiches Werk zur restlosen und objektiven Erfassung des chemischen Wissensstandes gab. Der Erfolg des Handbuchs lag in der wissenschaftlichen objektiven Darstellung des experimentellen Wissensstandes der Chemie. Weitere Auflagen des Handbuchs folgten 1821–1822 und 1827–1829. Die mir zugängliche dritte Auflage [23] war bereits doppelt so umfangreich wie die 1600 Seiten umfassende erste Auflage. Der erste Band beinhaltete die anorganische Chemie, damals unorganische Chemie genannt, und der zweite Band die organische Chemie. In seiner Einleitung zum ersten Band schrieb Gmelin: „Die Chemie, als eine für sich bestehende Wissenschaft betrachtet, die das Ganze des chemischen Wissens umfasst, und die die chemischen Besonderheiten der verschiedenen Stoffe ohne Berücksichtigung einer außerhalb der Wissenschaft selbst liegenden Anwendung angeibt, führt den Namen der *reinen, theoretischen, philosophischen Chemie*.“ Kurz danach fuhr er fort: „Die Chemie ist nicht bloß eine *Wissenschaft*, sondern auch eine *Kunst*. . . Dieses ist die *praktische Chemie*.“ Die praktische Chemie bestand aus analytischer Chemie und Laborarbeit. Diese Unterscheidung zwischen theoretischer Chemie als Wissenschaft, die eine Beschreibung des Wissenstandes der Chemie im Sinne anorganischer und organischer Chemie zum Ziel hat, und praktischer Chemie als Kunst, die sich in Laborarbeit entfalten kann, wurde auch von anderen Chemikern so gesehen und war allgemein akzeptiert.

Wenige Jahre nach Gmelins Handbuch erschien 1822 das *Lehrbuch der theoretischen Chemie* [24] von **Ernst Ludwig Schubarth** (1797–1868) [25, 26]. Schubarth hatte ebenso wie Gmelin Medizin studiert. 1818 promovierte er und 1819 habilitierte er sich an der Medizinischen Fakultät der neu gegründeten Königlichen Universität Berlin. 1824 wurde er außerordentlicher Professor für Medizin und Chemie. Sein Lehrbuch war sehr erfolgreich. Die vierte Auflage erschien bereits 1829 und umfasste über 800 Seiten [27]. Die Einleitung beginnt mit der Feststellung: „Alle Naturkörper, die Erscheinungen und Veränderungen, welche wir mit unseren Sinnen an ihnen wahrnehmen, sind Gegenstand der Naturwissenschaft. (...) Die Ursachen der Naturerscheinungen zu erforschen, bemüht sich die Naturlehre.“ Er unterscheidet dann die Naturlehre der unorganischen Körper und die Naturlehre der organischen Körper und kommt dann zu dem Schluss: „Die Chemie ist eine auf Erfahrung begründete Lehre von den Verwandtschafts-Erscheinungen der Naturkörper.“ Besonders wichtig ist die Feststellung: „Die Chemie ist entweder eine theoretische, oder eine praktische. Die erstere lernt das Verhalten der Naturkörper kennen, ohne der besonderen Regeln und Methoden zu gedenken, nach welchen die einzelnen chemischen Stoffe dargestellt werden können, welches die letztere lehrt; deshalb macht man auch einen Unterschied zwischen der Chemie als Wissenschaft, und der Chemie als Kunst. Ein Haupttheil der praktischen Chemie ist die analytische Chemie, die eigentliche Scheidekunst.“ Damit wird klar, dass hier die Definition von Gmelin aus seinem Handbuch wiederholt wird: Die theoretische Chemie ist eine Wissenschaft und die praktische Chemie eine Kunst. Später wandte sich Schubarth der technischen Chemie zu und schrieb ein Handbuch der technischen Chemie. Das 1850 erschienene *Lehrbuch der theoretischen Chemie* [28] von **Ludwig Müller** verwendete den Begriff „theoretisch“ nur noch im Titel. Eingeteilt wurde nach unorganischer, organischer und analytischer Chemie.

Die vierte Auflage von Gmelins Handbuch erschien zwischen 1843 und 1870 in zehn Bänden, nun unter dem Titel *Handbuch der Chemie*. Gmelin konnte aufgrund eines Schlaganfalls nur bis zum fünften Band mitwirken. Ab der fünften Auflage (1852–1853) befasste sich das Handbuch nur noch mit der anorganischen Chemie und wurde in *Handbuch der anorganischen Chemie* umbenannt. Gmelin kann aber nicht als Anorganiker festgelegt werden, sondern hatte in seiner frühen Zeit in Heidelberg wichtige Untersuchungen in der organischen Chemie angestellt. Sogar theoretisch-systematische Arbeiten umfasste eine der fünf Gruppen seiner Arbeiten [15].

Ein Kupferstich aus einem Chemielexikon von 1860 zeigt ihn als würdigen älteren Herrn [29] (Abb. 1).

Sein bekanntester Schüler war **Friedrich Wöhler** (1800–1882) [30], der 1823 in Heidelberg bei Gmelin zum Doktor der Medizin promovierte. Nach seiner Promotion arbeitete er von 1823–1824 in Stockholm als Mitarbeiter bei Jöns Jakob Berzelius (1779–1848) [31, 32] und brachte Gmelin mit diesem in Kontakt. Wöhler wurde 1825 Lehrer und 1828 Professor an der Gewerbeschule in Berlin. Diese Gewerbeschule war 1821 zur Förderung des Gewerbewesens gegründet worden. Nach Zusammenschluss mit der Bauakademie entstand daraus 1879 die Königliche Technische Hochschule Charlottenburg. 1831 wurde Wöhler Professor an der ein



Abb. 1 Porträt von Leopold Gmelin

Jahr zuvor gegründeten Höheren Gewerbeschule in Kassel. Schließlich wurde er 1836 ordentlicher Professor der Medizin, Chemie und Pharmazie an der Universität Göttingen. Die Bedeutung Wöhlers für die Chemie [33] auch über seine Schüler und wissenschaftlichen Nachfahren kann nicht überschätzt werden. Ein Kupferstich zeigt ihn als jungen Professor [29] (Abb. 2).

Ähnliche Entwicklungen der theoretischen Chemie, wie sie über Gmelin in Heidelberg belegt sind, gab es in jener Zeit auch an anderen Hochschulen. In Hannover wurde 1831 die Höhere Gewerbeschule eingerichtet, die Vorgängereinrichtung der jetzigen Leibniz Universität Hannover. Der im Plan von 1830 vorgesehene Name Polytechnische Universitätsanstalt wurde aus politischen Gründen verworfen, nachdem Schüler der École Polytechnique in der Julirevolution 1830 in Paris eine besondere Rolle gespielt hatten und es wegen der reaktionären Verfassungsentwicklung im Königreich Hannover auch hier zu Unruhen gekommen war [34]. In der Chemie gab es zunächst nur zwei Fachrichtungen: die Theoretische Chemie und die Praktische Chemie. Die Theoretische Chemie wurde 1831–1840 von **Karl Karmarsch** (1803–1879) [35] vertreten, der zugleich Direktor der Höheren Gewer-



Abb. 2 Porträt von Friedrich Wöhler

beschule war. Karmarsch studierte am Polytechnischen Institut, heute Technische Universität, in Wien Physik und Chemie sowie allgemein Technologie unter Altmüller, bei dem er von 1819–1823 als Assistent arbeitete [35, 36]. Er publizierte zwischen 1823 und 1830 auf dem Gebiet mechanische und chemische Technologie. In diesem Sinne würde man Karmarsch heute der Fachrichtung Technische Chemie und nicht Theoretische Chemie zuordnen. Ab 1840 bis 1876 wurde die Theoretische Chemie in Hannover von **Friedrich Heeren** (1803–1885) [37] vertreten. Heeren begann ab 1823 in Göttingen Naturwissenschaften zu studieren [38]. Sein Studienschwerpunkt war Chemie, die damals in Göttingen von Friedrich Stromeyer vertreten wurde. Wie schon Leopold Gmelin wurde Heeren ein Schüler Stromeyers, bei dem er eine Arbeit über die Unterschwefelsäure [39] anfertigte, mit der er 1825 in der philosophischen Fakultät zum Dr. phil. promovierte. Über Alexander von Humboldt (1769–1859) [40] kam er 1827 in Paris in Kontakt mit L. J. Thénard und besuchte dessen Vorträge.

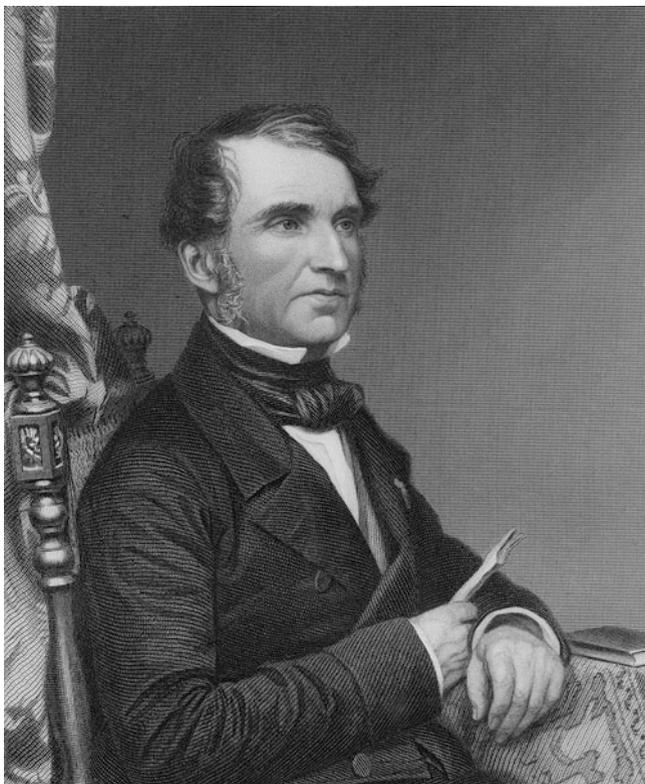


Abb. 3 Porträt von Justus Liebig

Kurz zuvor hatte **Justus Liebig** (1803–1873) [41] ebenfalls bei Thénard studiert. Liebigs späteres Wirken in Gießen und München und seine Bedeutung für die Chemie des 19. Jahrhunderts ist vielfach dokumentiert. Sein Schüler Sheridan Muspratt nahm ihn mit einem Kupferstich als Baron Justus Liebig und Professor an der Universität München in sein Chemielexikon auf [29] (Abb. 3).

Nach seiner Rückkehr aus Paris gründete Heeren eine Kerzenfabrik in Hamburg. In seiner Freizeit forschte er über Färbeflechten und präsentierte seine Ergebnisse 1830 auf einer in Hamburg stattfindenden Versammlung der Naturforscher und Ärzte, wo er die Bekanntschaft von Berzelius machte. Er bewarb sich erfolgreich um den zweiten Lehrstuhl für Chemie in Hannover und vertrat von 1831–1840 die Praktische Chemie. Nachdem Karmarsch 1840 einen Ruf auf eine ordentliche Professur der Technologie und Maschinenkunde von der Universität Tübingen erhalten hatte, musste das Ministerium schnell reagieren, um Karmarsch in Hannover zu halten. Dies geschah u. a. dadurch, dass man Karmarsch die Veranstaltung in Theoretischer Chemie abnahm und sie Heeren übertrug. Für Heeren bedeutete die Übernahme der Theoretischen Chemie eine erhebliche Vergrößerung seiner Aufgaben und eine

Mehrbelastung von fünf Vortragsstunden pro Woche [38]. 1855 wurde er nach zähem Ringen von Karl Karmarsch zur Aufwertung der Polytechnischen Schule zum Professor ernannt. Die Theoretische Chemie wurde von Heeren bis 1876 vertreten. Seine erfolgreiche Tätigkeit wurde im selben Jahr mit dem Ehrendokortitel der Universität Göttingen gewürdigt. Aus heutiger Sicht würde man Heeren der Anorganischen Chemie zurechnen. Nach dem Ruhestand Heerens 1884 verschwand die Theoretische Chemie aus dem Lehrplan. Die Anfang des 20. Jahrhunderts in Hannover neu eingeführte Reine Chemie war jedoch kein Ersatz für die Theoretische Chemie, sondern befasste sich mit der Geschichte der Chemie und war in der Organischen Chemie angesiedelt.

Eine Weiterentwicklung gab es aber schon früher durch **Hermann Kopp** (1817–1892) [42, 43]. Dieser hatte ab 1835 in Heidelberg Chemie studiert und bei Leopold Gmelin Vorlesungen gehört, wechselte aber nach Marburg, wo er 1838 promovierte. Danach führte er seine Studien in Liebigs Laboratorium in Gießen fort und habilitierte sich 1841. Schon zwei Jahre später erhielt er dort eine außerordentliche Professur. Als Liebig im Herbst 1852 einem Rufe nach München folgte, wurde er 1858 gleichzeitig mit Heinrich Will zum ordentlichen Professor ernannt und mit der Leitung des Gießener Universitätslaboratoriums beauftragt. Bald jedoch beschränkte er seine Tätigkeit auf die Professur für Theoretische Chemie, um sich ganz seinen eigenen Studien hingeben zu können. Hier entstanden seine grundlegenden experimentellen Forschungen über die Beziehungen zwischen Raumerfüllung und chemischer Zusammensetzung der Stoffe, über die ähnlichen Beziehungen zur spezifischen Wärme, die ausführlichen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und chemischer Natur der Stoffe. 1864 folgte er einem Ruf an die Universität Heidelberg, wo er sich weiter mit der Erforschung der Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften und der Zusammensetzung der Körper beschäftigte. Besonders bekannt wurde er durch seine *Geschichte der Chemie* [44]. Kopp schrieb 1857 mit seinen Gießener Kollegen Heinrich Buff (1805–1878) [45] und Friedrich Zaminer (1817–1858) [46] den ersten Band über physikalische und theoretische Chemie von *Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie* [47]. Das Lehrbuch hatte mit 860 Seiten einen respektablen Umfang. Die Autoren schrieben in ihrem Vorwort: „Die Unterzeichneten haben in dem vorliegenden Werke die Lehren der Physik, soweit sie für die Chemie von besonderer Wichtigkeit sind, der theoretischen und physikalischen Chemie darzulegen gestrebt. (. . .) Mehr noch als früher sind die Chemie und Physik in Wechselwirkung getreten. Die Kenntnis von chemischen und physikalischen Eigenschaften hat sich erweitert.“ Das hörte sich völlig anders an als bei Gmelin und Müller. Es ging nicht mehr nur um die Klassifizierung in anorganische und organische Chemie, sondern um ein Verständnis der Zusammenhänge. So hieß es in der Einleitung: „Das Aufsuchen des Gemeinsamen, des Gesetzmässigen, in thatsächlich festgestellten Erscheinungen, die Erkenntniss des Zusammenhanges verschiedener Erscheinungen, die Erklärung der Erscheinungen – darin beruht, was man den theoretischen Teil der Naturwissenschaften nennt, im Gegensatz zur empirischen Erkenntniss.“ Dies bedeutete konzeptionell einen unschätzbaren Fortschritt. Das Buch begann deshalb folgerichtig mit einem Kapitel über physikalische Lehren mit Abschnitten über einige allgemeinere Ei-

enschaften der Körper, Kristallographie, Bewegung und Gleichgewicht, Wärmelehre, Messen und Wägen, Bestimmung des spezifischen Gewichts, Lehre vom Licht sowie elektrischen und magnetischen Kräften. Das mit 125 Seiten kürzeste zweite Kapitel über theoretische Chemie wurde von Kopp geschrieben. Es enthielt Abschnitte über Verwandtschaftslehre, Unterscheidungen der Verbindungen nach den Mengenverhältnissen der Bestandteile, Zusammensetzung der Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen, Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen und ungleiche Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung. Die beiden weiteren Kapitel befassten sich mit Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften und der rationellen Konstitution der chemischen Verbindungen. Im theoretischen Teil unterschied Kopp die Verwandtschaft von der Kohäsion, die gleichartige Teile zusammenhält, und der Adhäsion, die verschiedenartige Teile zusammenhält. Er erläuterte, dass der Begriff Verwandtschaft früher missverstanden wurde, nämlich dass in den Körpern, die sich miteinander verbinden, etwas Gemeinsames enthalten sein müsse. Später habe man erkannt, dass Körper, die Verbindungen eingehen, durch eine große Kraft zusammengehalten werden. Dann schrieb Kopp: „Für eine kleine Zahl von Körpern nur weiss man nicht, ob auch sie Verbindungen und aus welchen Bestandtheilen sie dann zusammengesetzt sind, oder ob sie chemisch einfach, nicht zusammengesetzt sind. Diese letzteren Körper nennt man chemische Elemente. (. . .) Unter den jetzt bekannten Körpern sind 61 unzerlegbar.“ Damit war zwar noch nicht die Grundlage für das Periodensystem der Elemente gelegt, aber der Weg dahin war nicht mehr weit. Etwas dilettantisch dagegen wirkt der Hinweis, dass Wärme oder Elektrizität die Vereinigung von Elementen begünstigt. Interessant dagegen ist die Beobachtung, dass Licht das Eintreten einiger chemischer Verbindungen begünstigt. Allerdings wurde auch konstatiert, dass selbst die Erniedrigung von Temperatur Verbindungen erst möglich mache. Wenn man allerdings genauer hinschaut, entdeckt man, dass vieles noch nicht verstanden ist. Die variable Mischung von Alkohol und Wasser oder Gold und Silber wird eher beobachtet als durch Theorie erklärt. Zumindest hatten die Autoren verstanden, dass manche Chemiker die Mischungen, also Verbindungen mit variablen Mischungsverhältnissen, den eigentlichen chemischen Verbindungen mit festen Mischungsverhältnissen gegenüberstellten. Es wurde auch formuliert, dass es heutzutage keine Theorie gebe, die für alle Verwandtschaftserscheinungen eine genügende Erklärung liefere. Trotz einer langen Diskussion der Standpunkte von Berthollet und Bergmann gelang es nicht, zu einem System zu kommen, das später Mendelejew (1834–1907) [48] und Lothar Meyer (1830–1895) [49] erarbeiteten. Bemerkenswert ist dennoch, dass die atomistische Theorie als verantwortlich für Verbindungen in festen Verhältnissen herangezogen wurde.

Der Bezug zur Physik wurde im Laufe der folgenden Jahrzehnte immer wichtiger. Kurz vor der Jahrhundertwende publizierte **Walther Nernst** (1864–1941) [50] sein Buch über die theoretische Chemie von Standpunkt der Thermodynamik [51]. Hier wurde die theoretische Chemie ganz für die Zwecke der sich gerade etablierenden physikalischen Chemie in Anspruch genommen. So schrieb Nernst in seinem Vorwort zur ersten Auflage: „In einer Behandlung der theoretischen Chemie müssen

naturgemäß die verschiedenartigsten Kapitel aus Chemie und Physik Platz finden; im Grunde ist jene ja der Inbegriff dessen, was der physikalische Forscher von der Chemie und der chemische Forscher von der Physik notwendig wissen muß, es sei denn daß der Physiker die Physik und der Chemiker die Chemie durchaus als Spezialist betreiben will.“ Das Buch gliedert sich in eine Einleitung über Grundprinzipien der Naturforschung und vier Kapitel, bei Nernst Bücher genannt, die die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe, Atom und Molekül, die Umwandlung der Materie und die Umwandlung der Energie behandeln. In der 1921 erschienenen achten bis zehnten Auflage wurde im zweiten Kapitel auch auf die noch relativ neue Quantentheorie eingegangen. Dies war eine Weiterentwicklung im Bereich der Chemie. Nernst hatte 1887 in Würzburg bei Friedrich Kohlrausch (1840–1910) [52] in Physik promoviert. Er ging dann nach Leipzig, wo er 1889 bei **Wilhelm Ostwald** (1853–1932) [53] seine Habilitation abschloss. Ostwald hatte wenige Jahre zuvor sein *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* publiziert, in dem er den damaligen Kenntnissstand der physikalischen Chemie festhielt. Nernst entwickelte bei Ostwald in seiner Habilitationsschrift die osmotische Theorie der galvanischen Elemente, heute Nernst-Gleichung genannt. 1891 wurde er Extraordinarius und 1894 erster Ordinarius für Physikalische Chemie in Göttingen, wo er das erste Institut für Physikalische Chemie in Deutschland gründete [54]. 1905 ging er nach Berlin, wo er ebenfalls erster Ordinarius für Physikalische Chemie wurde und ein physikalisch-chemisches Institut einrichtete. 1905 gelang ihm die Ableitung des berühmten Wärmethorems, das später zum dritten Hauptsatz der Thermodynamik wurde. Nernst wurde dafür 1921 mit dem Nobelpreis für Chemie für das Jahr 1920 ausgezeichnet. 1924 wurde er Direktor des Physikalischen Instituts bis zu seiner Emeritierung 1933.

Der offenbar letzte aus dieser Zeit, der ein Lehrbuch über theoretische Chemie schrieb, war **Wilhelm Vaubel** (1864–1957) [55]. Vaubel hatte 1889 in Gießen promoviert. Nach einer Industrietätigkeit ging er nach Darmstadt und habilitierte sich 1898 an der dortigen Technischen Hochschule mit einer Arbeit über den Benzolkern. Später wurde er Professor für Chemie. 1903 erschien sein *Lehrbuch der theoretischen Chemie* in zwei Bänden [56]. Der erste Band behandelte „Materie und Energie – Molekül und Lösung“, der zweite Band „Zustandsänderungen und chemische Umsetzungen“. In der Einleitung zu seinem zweiten Band schrieb Vaubel: „Nachdem im ersten Bande dieses Lehrbuches speciell die verschiedenen Arten der Materie, ihre Form, ihre Grösse, ihr Gewicht, sowie die Erscheinungsformen der Energie behandelt worden sind, so soll uns im zweiten Bande der Verlauf der chemischen Reaktionen sowie der Zustandsänderungen beschäftigen, wie sie unter dem Einflusse der verschiedenen Energiearten stattfinden. Hierzu ist es nun nothwendig, die gesetzmässigen Beziehungen festzustellen, denen alle diese Einwirkungen unterliegen.“ Er wies dann auf die Fortschritte der letzten Jahrzehnte hin und hob als Beispiele die thermodynamischen Grundsätze, d. h. erster und zweiter Hauptsatz, das Massenwirkungsgesetz und die Gibbs'sche Phasenregel hervor. Er fuhr dann fort: „Doch auch hier fehlt es noch durchaus an der Möglichkeit einer umfassenden mathematischen Behandlung der Reaktionen und Zustandsänderungen.“ Er zitierte schließlich Ludwig Boltzmann (1844–1906) [57], dass eine Vorhersage nur mög-

lich sei, wenn wir zur Erfahrung etwas hinzufügen und ein geistiges Bild schüfen, welches nicht die Erfahrung sei. Weder sollten Schemata als die Wirklichkeit angesehen, noch die bloße Aufhäufung von Tatsachen betrieben werden. Vergleicht man dies mit Gmelins Handbuch von 1817, so ist der Fortschritt unverkennbar. Theorie ist keine Aufzählung von Fakten mehr, sondern muss mathematisch durchdrungen sein. Das sehr detaillierte Inhaltsverzeichnis des 796 Seiten langen Lehrbuchs liest sich dann auch wie ein „Who is Who der Chemie und Physik“ der damaligen Zeit. Neben L. Boltzmann und J. W. Gibbs wurden J. J. Thomson mit dem Hamilton-Prinzip und der Lagrange-Funktion, S. Arrhenius und R. Clausius mit der Verdampfungswärme, J. D. van der Waals mit der nach ihm benannten Gleichung, H. van't Hoff mit der Gleichgewichtslehre, W. Ostwald, A. von Baeyer und A. Hantzsch mit der Farbe der Körper, G. R. Kirchhoff mit dem nach ihm benannten Strahlungsgesetz, L. Boltzmann und J. Stefan mit ihrem Strahlungsgesetz, W. Wien mit dem Temperaturgesetz, E. Landolt mit der Molekularrotation, F. Kohlrausch mit der Zeit- oder Lichthydrolyse, J. Stark zum Ohm'schen Gesetz, H. von Helmholtz und W. Nernst zur Berührungselektrizität und noch viele weitere genannt. Selbst M. Planck ist hier vertreten mit einem Beitrag zu Elektrodenpotentialen, aber noch nicht mit seinem um 1900 gefundenen Strahlungsgesetz.

3.1 Quantentheorie und Quantenmechanik

Ende des 19. Jahrhunderts war bekannt, dass ein erhitzter Festkörper Strahlung verschiedener Wellenlänge und verschiedener Intensität emittieren kann. Theoretische Studien dieses Phänomens benutzten das Modell des schwarzen Körpers oder schwarzen Strahlers. Der schwarze Strahler ist ein idealisierter Körper, der die gesamte auf ihn fallende Strahlung absorbiert [58], und dies nicht nur im sichtbaren Bereich. Deshalb ist ein schwarz aussehender Festkörper kein schwarzer Körper. Dieses Modell kann am besten durch einen Hohlraum realisiert werden. Die Strahlung im Inneren des Hohlraums nennt man die Strahlung des schwarzen Körpers. Lord Rayleigh (John William Strutt) (1842–1919) [59] hatte ein Strahlungsgesetz abgeleitet, bei dem die Energiedichte mit dem Quadrat der Frequenz der Strahlung ansteigt unter der Annahme, dass die Frequenzverteilung kontinuierlich ist. Integriert man über alle Frequenzen des gesamten Hohlraums, so führt dies zu einer unendlichen Energie im Hohlraum, der sogenannten Ultraviolett-Katastrophe. Dieses Gesetz war also nur für kleine Frequenzen brauchbar. Andererseits hatte **Wilhelm Wien** (1864–1928) [60] ein Strahlungsgesetz abgeleitet, das die Form der experimentellen Intensitätsverteilung mit verschwindender Intensität bei kleinen und großen Frequenzen und einem nur von der Temperatur abhängigen Maximum dazwischen qualitativ korrekt beschreibt. Allerdings gab es Abweichungen bei kleinen Frequenzen. Wien erhielt dafür 1911 den Nobelpreis.

Im Jahr 1900 gelang es **Max Planck** (1858–1947) [61], die Intensitätsverteilung des schwarzen Körpers korrekt zu erklären [62]. Planck hatte nach einem Physikstudium in München und weiteren Studien bei Hermann von Helmholtz (1821–1894) [63] und Gustav Kirchhoff (1824–1887) [64] in Berlin 1879 in München mit einer Dissertation „Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie“ promoviert. Nach seiner Habilitation im folgenden Jahr war er zunächst als unbesoldeter Privatdozent an der Universität München tätig. 1885 wurde er Extraordinarius an der Universität Kiel und 1889 wohl durch Vermittlung durch Helmholtz Nachfolger von Kirchhoff in Berlin, zunächst als Extraordinarius und 1892 als Ordinarius.

In der Einleitung seiner bahnbrechenden Arbeit [65], die 1901 in den *Annalen der Physik* erschien und über die er bereits im Oktober 1900 bei einer Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft berichtet hatte, stellte er zunächst fest, dass „das zuerst von Wien aus molecularkinetischen Betrachtungen und später von mir selbst aus der Theorie der elektromagnetischen Strahlung abgeleitete Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum keine allgemeine Gültigkeit besitzt“. Er berechnete dann die Entropie eines Oszillators in Abhängigkeit von seiner Energie. Hier postulierte er, dass die Schwingungsenergie von Oszillatoren, bei Planck Resonatoren genannt, nicht durch eine stetige, sondern durch eine diskrete Größe aufzufassen sei. Dann führte er das Wien'sche Verschiebungsgesetz ein und kam zu dem Schluss, dass die Energie ε eines Oszillators proportional seiner Frequenz ν sein muss. Dies ist die berühmte Formel $\varepsilon = h\nu$. Schließlich gab er einen Zahlenwert für h an. Die weiteren Energien sind dann diskrete Vielfache $\varepsilon_n = nh\nu$, wobei n eine positive ganze Zahl ist. h wurde später das Planck'sche Wirkungsquantum genannt [66]. Die unter dieser Annahme ermittelte Formel für die mittlere Energie eines Oszillators führt dann zum korrekten Verteilungsgesetz, bei dem die Wahrscheinlichkeit eines Oszillators, Energie bei sehr hohen Frequenzen zu emittieren, rapide abnimmt, und stellt damit eine Verbesserung des Strahlungsgesetzes von Wien dar. Die Idee, dass Energie nicht kontinuierlich, sondern in Quanten existiert, brachte eine fundamentale Wende in der Anschauungsweise der Physik. Aber erst 1918 wurde Planck dafür mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet [67].

Das Verständnis des photoelektrischen Effekts [68] war ein weiterer Schritt. Schon vor 1900 war beobachtet worden, dass bei Bestrahlung eines elektropositiven Metalls, z. B. Kalium, das mit einem negativen Potential zu einer Platte als Kathode dient, ein Stromfluss zu dieser Platte entsteht. Man nannte diesen Fluss Kathodenstrahlen. Später erkannte man, dass es sich um Elektronen handelt, die aus der Metalloberfläche herausgelöst werden. Die Größe dieses Photostroms ist proportional zur Intensität des eingestrahnten Lichts. Jedoch ist die maximale kinetische Energie der emittierten Elektronen unabhängig von der Intensität, aber proportional zur Frequenz des eingestrahnten Lichts. Hinzu kam, dass unterhalb eines Grenzwerts der Frequenz keine Photoelektronen emittiert werden. In einer bahnbrechenden Arbeit [69] konnte **Albert Einstein** (1879–1955) dieses Phänomen 1905 dadurch erklären, dass er annahm, dass Licht aus Lichtquanten, heute Photonen genannt, besteht mit der Energie $E = h\nu$. Ein Elektron in einem Metall kann diese Energie des Photons absorbieren. Ein Teil der Energie wird dazu benötigt, das Elektron aus dem Metall herauszulösen, und der Rest wird in kinetische Energie des Elektrons umgewandelt. Damit hatte er die Idee von Planck verallgemeinert und unabhängig von der Strahlung des schwarzen Körpers gemacht. Einsteins Lebenslauf ist bemerkenswert [70]. Aufgrund von Konflikten mit seinen oft doktrinären Lehrern verließ er seine Schule, das Luitpold-Gymnasium in München, 1894 ohne Abschluss.

Schon im nächsten Jahr versuchte er, einen Studienplatz am Zürcher Polytechnikum, der heutigen Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH), zu gewinnen. Die wegen fehlenden Schulabschlusses notwendige Prüfung bestand er wegen mangelnder Vorbereitung nicht, wiederholte sie aber im nächsten Jahr mit Erfolg. Das

vierjährige Studium beendete er 1900 als Fachlehrer für Mathematik und Physik. Da er keine Assistentenstelle erhalten konnte, arbeitete er zunächst als Hauslehrer und ab 1902 als Angestellter beim Schweizer Patentamt in Bern. Dort gelang es ihm 1905, nicht nur die Arbeit über den photoelektrischen Effekt, sondern auch die Arbeiten über die Brown'sche Molekularbewegung und die Relativitätstheorie zu formulieren. 1906 promovierte er an der Universität Zürich und habilitierte sich 1908 an der Universität Bern. Danach verlief seine Karriere steil aufwärts. 1909 wurde er außerordentlicher Professor an der Universität Zürich [71]. Nach einer ordentlichen Professur 1911 an der Universität Prag und 1912 an der ETH Zürich wurde er auf Vorschlag von Max Planck bereits 1914 Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik in Berlin. Er erhielt 1921 den Nobelpreis für Physik für seine Arbeit über den photoelektrischen Effekt. Er verließ Deutschland 1933 und arbeitete bis zu seinem Tode am Institute for Advanced Study in Princeton, USA. 1940 nahm er die amerikanische Staatsbürgerschaft an.

Der nächste Schritt im Sinne einer Quantentheorie wurde von **Niels Bohr** (1885–1962) [72] gemacht. Bohr hatte Physik, Mathematik, Chemie, Astronomie und Philosophie an der Universität Kopenhagen studiert und das Studium 1909 mit dem Grad eines Magisters abgeschlossen. Nach Beendigung seiner Doktorarbeit 1911 ging er nach Cambridge an das Cavendish Laboratory, das vom Physik-Nobelpreisträger von 1906, Joseph John Thomson (1856–1940) [73], geleitet wurde, und ein Jahr später nach Manchester in das Labor von Ernest Rutherford (1871–1937) [74], der 1908 den Nobelpreis für Chemie erhalten hatte. Beide hatten sich mit der Struktur des Atoms befasst und Atommodelle entworfen, die Streuexperimente von geladenen Teilchen an Atomen erklären sollten. Beim Modell von Thomson sollte das Atom aus positiver Ladung bestehen, die gleichmäßig über das Volumen einer Kugel verteilt ist, innerhalb der sich eine Anzahl von N negativ geladenen Elektronen befindet, wobei das Gesamtsystem neutral ist [75]. Rutherford hingegen schloss aus den Streuexperimenten, dass die positive Ladung, wenn nicht punktförmig, so doch in einem sehr kleinen Volumen verglichen mit der Ausdehnung des gesamten Atoms konzentriert sein muss, umgeben von einzelnen Elektronen, ebenfalls unter Elektroneutralität des Atoms [76, 77]. Der positive Kern sollte die Hauptmasse des Atoms enthalten. Entgegen anderslautenden Darstellungen entwickelte Rutherford aber kein Elektronenstrukturmodell des Atoms. Das Problem der Stabilität des Elektronensystems blieb ungelöst. Bohr ging vom Rutherford'schen Atommodell aus und verbesserte es durch konkretere Annahmen über den Aufenthalt der Elektronen. In seinem 1913 vorgeschlagenen Atommodell [78, 79] besteht das Atom aus einem positiv geladenen Kern, um den sich negativ geladene Elektronen auf konzentrischen Kreisen bewegen. Nach der klassischen Elektrodynamik sollte ein solches transversal beschleunigtes System Strahlung aussenden. Durch den damit verbundenen Energieverlust würde sich die Bewegung der Elektronen verlangsamen, sodass sie schließlich in den Kern fallen würden. Um dieses Problem zu vermeiden, schlug Bohr vor, von der klassischen Elektrodynamik abzuweichen und die Planck'sche Konstante im Atommodell einzuführen. Die möglichen Kreisbahnen stellen stationäre Zustände dar, die ohne Strahlung existieren. Der Übergang eines Elektrons von einer Bahn zur anderen ist mit Strahlung in der Weise ver-

bunden, dass die Energieänderung gerade ein ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ ist. Dies wurde am Beispiel des Linienspektrums des Wasserstoffatoms demonstriert. Bohr berief sich dabei auch auf die Erklärung von Einstein zum photoelektrischen Effekt. Er schloss mit der Bemerkung, dass das Drehmoment eines Elektrons auf einer Kreisbahn durch $h/2\pi$ gegeben sein muss. In einer Folgearbeit [80] postulierte Bohr, dass das dynamische Gleichgewicht, also die Stabilität eines Elektrons auf seiner Kreisbahn dadurch gegeben ist, dass die Zentrifugalkraft des Elektrons durch die Coulomb'sche Anziehungskraft zwischen Elektron und Atomkern kompensiert wird. Damit lassen sich der Radius der Kreisbahn und die Geschwindigkeit der Elektronenbewegung berechnen. Dieses Modell funktionierte ausgezeichnet für Systeme mit einem Elektron. Aber Bohr versuchte schon, auch Mehrelektronensysteme in sein Modell einzubinden. Die Argumente waren jedoch nicht sehr überzeugend. 1916 schlug **Arnold Sommerfeld** (1868–1951) [81] eine Verallgemeinerung des Bohr'schen Atommodells vor, in der die Kreisbahnen durch elliptische Bahnen ersetzt wurden [82]. Weil Ellipsen zwei Achsen haben, sind auch zwei Längenangaben erforderlich und nicht nur ein Radius wie beim Bohr'schen Atommodell. Als zweite Nebenbedingung wählte Sommerfeld das sogenannte Wirkungsintegral [83], ein Wegintegral über den Impuls in verallgemeinerten Koordinaten. Dieses sollte ein ganzzahliges Vielfaches der Planck'schen Konstante h sein, die deshalb auch Planck'sches Wirkungsquantum [84] genannt wird. Das Wirkungsintegral hat die Dimension eines Drehimpulses. Sommerfelds Theorie war die letzte, die versuchte, die Struktur der Atome auf der Basis der klassischen Mechanik mit zusätzlichen Randbedingungen zu erklären. Sommerfeld war von der Ausbildung her Mathematiker. Nach seiner Promotion 1891 in Königsberg arbeitete er seit 1894 als Assistent in Göttingen, wo er 1895 seine Habilitation in Mathematik abschloss. Er wurde 1897 Professor für Mathematik an der Bergakademie Clausthal und 1900 Professor für Mechanik an der TH Aachen, bevor er 1906 Professor für Theoretische Physik an der Universität München wurde. Dort baute er eine eindrucksvolle Arbeitsgruppe von Theoretischen Physikern auf, von denen viele durch epochemachende Arbeiten berühmt wurden.

Ein entscheidender Schritt weg von der klassischen Betrachtungsweise der Materie wurde 1924 von **Louis de Broglie** (1892–1987) [85] gemacht. Er ging von den Betrachtungen Einsteins über den photoelektrischen Effekt aus. Einstein hatte von Lichtquanten gesprochen, die dem Licht neben dem Wellencharakter auch Materieeigenschaften zuordnen, also das, was wir heute Photonen nennen. De Broglie fragte sich nun, ob Materie nicht auch Welleneigenschaften haben könne [86, 87]. Wenn man die Planck'sche Beziehung für die Energie $h\nu$ einer Welle und die Einstein'sche Beziehung für die Energie einer Masse mc^2 gleichsetzt, kann man der Masse m eine Frequenz ν zuordnen. De Broglie demonstrierte dies am Beispiel des Elektrons, dem neben seiner Masse auch eine Materiewelle zugeordnet werden kann. Diese Gedanken wurden 1924 in seiner Dissertation [88] ausführlich dargestellt. Schon 1929 erhielt er für seine Entdeckung der Materiewellen den Nobelpreis für Physik.

Den entscheidenden Anstoß zu einer umfassenden Umdeutung der Quantentheorie zu einer Quantenmechanik gab **Werner Heisenberg** (1901–1976) [89, 90]. In

seiner 1925 erschienenen Arbeit [91] stellte er zunächst die Unzulänglichkeit der von Bohr entwickelten Quantentheorie heraus. Er kritisierte, dass dem diesem Modell zugrunde liegenden Rechenregeln jedes physikalische Fundament fehle und dass es nur auf das Wasserstoffatom anwendbar sei, dagegen bei Atomen mit mehreren Elektronen versage. Er stellte die zu diesem Zeitpunkt gängige Meinung infrage, dass das Versagen der quantentheoretischen Regeln bei Mehrelektronenatomen auf die Abweichung von der klassischen Mechanik zu suchen sei. Vielmehr kam er zu dem Schluss, dass schon die Einstein-Bohr'sche Frequenzbedingung eine völlige Absage an die klassische Mechanik ist und somit die klassische Mechanik die Ursache des Problems darstellt. Er erinnerte daran, dass es in der Quantentheorie nicht möglich war, dem Elektron einen Punkt im Raum als Funktion der Zeit mittels beobachtbarer Größen zuzuordnen, wohl aber eine Ausstrahlung. Er ging dann von den Frequenzen aus, um die Bewegung eines Elektrons als Funktion der Zeit darzustellen. Die von Heisenberg entwickelte quantentheoretische Beschreibung der Bewegung führte zu einer Matrixdarstellung. Heisenberg stellte fest, dass im Unterschied zur der klassischen Beschreibung in der neuen quantentheoretischen Beschreibung die Vertauschbarkeit von Größen $x(t)$ und $y(t)$ im Allgemeinen nicht der Fall zu sein brauche. Zwei Jahre [92] später präziserte Heisenberg diese Überlegungen anhand der berühmten Unschärferelation oder Unbestimmtheitsrelation [93] für Ort q und Impuls p

$$p q - q p = h/2\pi i. \quad (3.1)$$

Er führte aus: „In dem Moment, in dem der Ort des Elektrons bekannt ist, kann daher sein Impuls nur bis auf Größen, die jener un stetigen Änderung entsprechen, bekannt sein; also je genauer der Ort bestimmt ist, desto ungenauer ist der Impuls bekannt oder umgekehrt.“ In dieser Abhandlung wurde das Wort „Quantenmechanik“ immer wieder gebraucht. Die Materiewellen wurden als de Broglie-Wellen bezeichnet. Schließlich wurde analog eine Unschärferelation zwischen Energie E und Zeit t postuliert

$$E t - t E = h/2\pi i. \quad (3.2)$$

Heisenberg hatte nach dreijährigem Studium 1923 bei Sommerfeld in München promoviert und war danach zu **Max Born** (1882–1970) [94] nach Göttingen gegangen. Dort habilitierte er sich bereits 1924. Nach der Habilitation ging er mit einem Rockefeller-Stipendium zu Bohr nach Kopenhagen und kehrte im Sommer 1925 nach Göttingen zurück, wo seine Pionierarbeit zur Quantenmechanik entstand. 1926 wurde er Dozent in Kopenhagen im Institut von Bohr. Seine Arbeit über die Unschärferelation entstand dort und wurde von Bohr kommentiert. 1927 wurde Heisenberg ordentlicher Professor für Theoretische Physik in Leipzig. Er erhielt für die Grundlegung der Quantenmechanik den Nobelpreis für Physik für 1932 [95].

Born hatte 1906 in Göttingen in Mathematik promoviert. Nach einer Weiterbildung in Physik in Breslau und Cambridge habilitierte er sich 1909 in Göttingen in Theoretischer Physik. Sein Buch *Dynamik der Kristallgitter* machte ihn bekannt, und er erhielt 1915 eine außerordentliche Professur in Berlin, wo auch Planck, Einstein und Nernst wirkten. 1919 kam es zu einem Tausch, bei dem **Max von Laue**

(1879–1960) [96] von Frankfurt am Main nach Berlin zurückkehrte und Born dessen Nachfolger als Ordinarius in Frankfurt wurde. Born blieb nur zwei Jahre in Frankfurt. Das Angebot, Nachfolger von **Peter Debye** (1884–1966) [97] in Göttingen zu werden, war zu verlockend. Sein Interesse wandte sich gleich nach dem Amtsantritt in Göttingen grundsätzlichen Fragen der Theorie des Atoms zu. So begann der Weg zur Quantenmechanik [98]. Nachdem Heisenberg sein Assistent geworden war und nach seiner Habilitation die Pionierarbeit zur Quantenmechanik formuliert und das Manuskript Born zugänglich gemacht hatte, gelang es Born zusammen mit seinem Assistenten **Pascual Jordan** (1902–1980) [99], eine weitergehende Theorie der Quantenmechanik zu entwickeln [100], bei der Matrizen eine entscheidende Rolle spielten und in einem eigenen Kapitel ausführlich behandelt wurden. Hier standen bereits die Kommutatoren, d. h. die Vertauschungsrelationen für zwei physikalische Größen A und B in Matrixform

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA} \quad (3.3)$$

demonstriert an der Hamiltonfunktion H und dem Impuls p, der Hamiltonfunktion H und der Ortskoordinate q sowie der Ortskoordinate q und dem Impuls p. Die Behandlung des harmonischen Oszillators wurde für eine Variable dargestellt. In einer Folgearbeit von Born mit Heisenberg und Jordan [101] im Jahr 1926 wurde die Quantenmechanik auf Systeme mit beliebig vielen Freiheitsgraden ausgedehnt. Die Störungstheorie wurde für nicht entartete und eine große Klasse von entarteten Systemen durchgeführt. Im selben Jahr hatte Born die Formulierung der Quantenmechanik über Matrizen durch eine über Operatoren ersetzt [102]. Sie sollte vor allem den Mangel beseitigen, dass die Formulierung der Matrizenmechanik zunächst nur für periodische Vorgänge formuliert worden war. Hier wurde zum ersten Mal von hermiteschen Operatoren gesprochen. Ein Jahr später gelang es Born zusammen mit seinem Doktoranden **Robert Oppenheimer** (1904–1967) [103], die neue Quantenmechanik auf Moleküle auszudehnen. Es wurde die Frage gestellt, wie man die Bewegung der Elektronen von der Bewegung der Atomkerne separieren könne. Mit der Überlegung, dass die Atome eine sehr viel größere Masse M haben als die Masse m der Elektronen, konnte eine Separation durch eine Reihenentwicklung nach der vierten Wurzel des Massenverhältnisses m/M durchgeführt werden [104]. Auf diese Weise war es möglich, die Bewegung der Elektronen und der Atomkerne quantenmechanisch in separaten Gleichungen zu behandeln, was eine enorme Vereinfachung der Behandlung der Bewegung des Gesamtsystems darstellt. Diese Näherung ist unter dem Namen Born-Oppenheimer-Näherung bekannt [105]. Allerdings verwendet man schon seit langem nicht mehr diese umständliche Reihenentwicklung nach dem Massenverhältnis, sondern eine wesentlich elegantere, die von Born in seinem Buch mit Huang [106] 1954 beschrieben wurde.

Die zunächst von Heisenberg, Born und Jordan entwickelte Matrizenmechanik bekam schon 1926 Konkurrenz durch eine Reihe von Arbeiten von **Erwin Schrödinger** (1887–1961) [107], in denen die Bewegung der Elektronen durch eine Wellenfunktion beschrieben wurde. Schrödinger hatte 1910 in Wien promoviert und 1914 habilitiert. 1920 wurde er Extraordinarius an der TH Stuttgart und 1921

Ordinarius an der TH Breslau. Im selben Jahr wurde er Professor an der Universität Zürich, eine Position, die schon vor ihm Einstein, Debye und von Laue innehatten. Die genannten Arbeiten sind in Zürich entstanden. In seiner ersten Mitteilung [108] ging Schrödinger von der Hamilton'schen partiellen Differentialgleichung aus. Er führte durch Substitution eine Variable ψ ein und ersetzte die Quantenbedingungen durch ein Variationsproblem. Er demonstrierte seine Idee am Keplerproblem, in diesem Fall an der Bewegung eines Elektrons im Feld eines Atomkerns mit der Kernladung 1, also am Wasserstoffatom. Durch Randbedingungen an die Lösungen erhielt er die Energieniveaus des Bohr'schen Atommodells. In der zweiten Mitteilung [109] sprach er bereits von Wellen. Er bezog sich dabei ausdrücklich auf die Materiewellen von de Broglie, dem er die Anregung zu dieser Arbeit verdankte. Auch die Arbeiten von Heisenberg, Born und Jordan waren ihm bekannt, und er bezeichnete sie als nahestehend. Als Anwendungsbeispiel wurde der harmonische Oszillator ausführlich behandelt. Eigenfunktionen und Eigenwerte wurden angegeben. Daneben wurden zwei Fälle von Rotatoren und ein zweiatomiges Molekül angeschnitten. Besonders bemerkenswert ist allerdings, dass Schrödinger dann in einer Arbeit unter dem Titel „Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen“ [110] sich extrem abgrenzt. Dort beruft er sich noch einmal auf de Broglie. Wörtlich hieß es dort in einer Fußnote: „Angeregt wurde meine Theorie durch L. de Broglie“. Weiter heißt es: „Eines genetischen Zusammenhanges mit Heisenberg bin ich mir durchaus nicht bewußt. Ich hatte von seiner Theorie natürlich Kenntnis, fühlte mich aber durch die mir sehr schwierig scheinenden Methoden der transzendenten Algebra und durch den Mangel an Anschaulichkeit abgeschreckt, wenn nicht zu sagen abgestoßen“. Im Text heißt es: „Im folgenden soll der sehr intime innere Zusammenhang der Heisenbergschen Quantenmechanik und meiner Undulationsmechanik aufgedeckt werden. Vom formal mathematischen Standpunkt hat man ihn wohl als Identität (der beiden Theorien) zu bezeichnen.“ Dies bedeutet, dass Schrödinger die Ideen von Heisenberg, Born und Jordan akzeptiert hatte, aber mit seiner Formulierung über eine Differentialgleichung einen für viele anschaulicheren Standpunkt geltend machen wollte. Dies ist absolut nachvollziehbar, wenn man bedenkt, dass Schrödinger 14 Jahre älter als Heisenberg war und schon viele Jahre Professor für Theoretische Physik. Heisenberg war sozusagen ein unvorhergesehener junger Konkurrent. Die Geschichte hat ihm Recht gegeben. Wir arbeiten heute mit der Schrödinger-Gleichung und nicht mit der Matrizenmechanik von Heisenberg, Born und Jordan. Die Folgearbeit von Schrödinger [111] über die Anwendung auf den Stark-Effekt der Balmer-Linien war deshalb nicht mehr sehr bedeutend. Es gelang Schrödinger allerdings noch im selben Jahr [112] von der zweiten Ableitung der Wellenfunktion in der klassischen Form loszukommen und eine erste Ableitung für die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung einzuführen. Damit war die Grundlage für die heutige Theorie der Quantenchemie gelegt. Die Arbeiten von Schrödinger hatten schon kurze Zeit später erhebliche Resonanz. Zwei wissenschaftliche Mitarbeiter von Schrödinger, **Walter Heitler** (1904–1981) [113] und **Fritz London** (1900–1954) [114], publizierten 1927 eine Arbeit über das Wasserstoffmolekül, die Aufsehen erregte. Die Publikation [115] beginnt: „Die Wechselwirkung zwischen neutralen Atomen hat

der theoretischen Behandlung bisher erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Während man sich von den Anziehungskräften der Ionen ein einfaches Bild machen konnte, schienen die Verhältnisse bei neutralen Atomen, insbesondere die Möglichkeit einer nicht polaren Bindung, außerordentlich schwer verständlich, wenn man nicht zu sehr künstlichen Erklärungen greifen wollte.“ Dies war die erste quantenmechanisch fundierte Rechnung an einem Molekül und gilt bis heute als Pionierarbeit auf diesem Gebiet.

Born hatte schon 1926 das große Potential der Formulierung der Quantenmechanik von Schrödinger erkannt. So schrieb er in einer Arbeit zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge [116]: „Von den verschiedenen Formen der Theorie hat sich hierbei allein die Schrödingersche als geeignet erwiesen, und ich möchte gerade aus diesem Grunde sie als die tiefste Fassung der Quantengesetze ansehen.“ Was aber noch ausstand, war das Verständnis der Bedeutung der Wellenfunktion. Bei der Interpretation des Stoßprozesses eines Elektrons mit einem Atom kam er zu dem Ergebnis, dass das Quadrat der Wellenfunktion des Elektrons die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der das Elektron sich in eine bestimmte Richtung im Raum bewegt. Das Ergebnis der Überlegungen war, dass man keine Antwort auf die Frage bekommt, wie der Zustand nach dem Zusammenstoß ist, sondern nur, wie wahrscheinlich ein vorgegebener Effekt des Zusammenstoßes ist. Er entschied sich dann für die Aufgabe der Kausalität im atomaren Bereich. In einer Folgearbeit ebenfalls zur Quantenmechanik von Stoßprozessen [117] stellte er nochmals fest, dass die von Heisenberg, Jordan und ihm formulierte Matrizenmechanik keine Aussage über die Bewegung von Elektronen im Raum machen könne, aber dass auch die Interpretation von Schrödinger der sich ergebenden Wellen als Analoga zu Lichtwellen unbefriedigend sei. Er bezeichnete die Schrödinger'sche Wellenfunktion ψ als Führungsfeld. Die Bahnen der Elektronen sind nach seiner Ansicht nur durch Wahrscheinlichkeiten gegeben: „Die Bewegung der Partikeln folgt Wahrscheinlichkeitsgesetzen, die Wahrscheinlichkeit selbst aber breitet sich im Einklang mit dem Kausalgesetz aus.“ Damit war die Kausalität wenigstens teilweise gerettet. Für diese weitsichtigen Überlegungen erhielt Born 1954 den Nobelpreis für Physik. In seiner Nobelpreisrede [118] würdigte Born die Leistungen Heisenbergs, Jordans, de Broglies und Schrödingers für den Fortschritt der Quantenmechanik. Jordan schrieb in seiner Würdigung der Verleihung des Nobelpreises an Born [119], dass der Rückblick auf Borns grundlegende Leistungen schon fast historischen Charakter habe und dass seine damals erzielten tiefdringenden Einsichten ihn in die erste Reihe der Quantenforscher stelle. Dies war sehr nobel, wenn man bedenkt, dass auch Jordan an der Entwicklung der Quantenmechanik entscheidend beteiligt war.

Der Schritt in die theoretische Chemie gelang dem Born-Schüler **Friedrich Hund** (1896–1997) [120]. Hund hatte seine Promotion 1922 und seine Habilitation 1925 in Göttingen abgeschlossen. Im folgenden Jahr ging er zu Bohr nach Kopenhagen. 1927 wurde er außerordentlicher Professor und 1928 ordentlicher Professor für Theoretische Physik in Rostock. Ein Jahr später wurde er ordentlicher Professor für Mathematische Physik in Leipzig als Nachfolger von Gregor Wentzel. Nach dem Krieg wechselte er 1946 an die Universität Jena und 1952 an die Universität Frankfurt. 1957 kehrte er als ordentlicher Professor an die Universität Göttingen

zurück, wo er bis zu seiner Emeritierung 1964 wirkte. Bereits 1925 [121], unmittelbar nach der Heisenberg'schen Pionierarbeit, die Hund bereits vor ihrer Publikation vorgelegen hatte, befasste er sich auf dieser Grundlage mit der Spin-Bahn-Kopplung. Er stellte dabei Regeln über die Zustände von Atomen auf. Für die Chemie am wichtigsten war die Regel, dass bei mehreren Orbitalen mit gleichem Energieniveau diese mit parallelen Spins besetzt werden. Dies bedeutet, dass die Zustände mit der höchsten Multiplizität in diesem Falle die energetisch tiefstliegenden sind. Dies gilt besonders bei der sogenannten Singulett-Triplett-Aufspaltung. Die Gesamtheit der Regeln wurde später als Hund'sche Regeln [122] bezeichnet. 1927 befasste er sich explizit mit den Rotations- und Schwingungsspektren von Molekülen [123, 124]. Mit den Arbeiten von Heitler und London, Born und Oppenheimer und Hund war der Weg frei für die Anwendung der Quantenmechanik in der Chemie. Hund hat 50 Jahre später [125] die Frühgeschichte der quantenmechanischen Behandlung der chemischen Bindung in einem Übersichtartikel beschrieben.

3.2 Erich Hückel

Derjenige, der als erster das Potential der neuen Quantenmechanik konsequent für die Chemie nutzte, war **Erich Hückel** (1896–1980). Das Authentischste über Hückel finden wir in seiner Autobiographie [126], die sowohl Privates als auch Berufliches aus seiner persönlichen Sicht wiedergibt. Schon sein Vater und Großvater hatten studiert. Sein Vater wollte eigentlich Chemie studieren, gab dies aber zugunsten eines Medizinstudiums auf, zu dem ihn sein Vater bestimmt hatte. Er wurde schließlich Privatdozent an der Klinik für Innere Medizin in Tübingen. Nach einer vorübergehenden Tätigkeit als Leibarzt beim Fürsten Henckel von Donnersmark siedelte er nach Berlin-Charlottenburg über, wo er und sein Bruder Walter Hückel (1895–1973) [127], der später Professor für Chemie war, geboren wurden. Obwohl Hückels Vater nun wieder weiter als unabhängiger Gelehrter wissenschaftlich tätig war, gelang es ihm nicht, Anschluss an die Berliner Universität zu finden. Nach einigen Jahren, noch vor der Schulzeit von Erich Hückel, übersiedelte die Familie deshalb nach Göttingen. Seiner Vorschul- und Schulzeit in Göttingen hat Hückel drei Kapitel seiner Autobiographie gewidmet. Aus ihnen geht hervor, dass er sich dort sehr wohl gefühlt haben muss. Hückel begann sein Physikstudium in Göttingen noch vor Beginn des Ersten Weltkriegs. Im Frühjahr 1918 wurde er schließlich doch zum Wehrdienst eingezogen, hatte aber das Glück, beim Seeflugzeugversuchskommando Warnemünde anzufangen. Nach Kriegsende konnte er sein Studium in Göttingen wieder aufnehmen. Hückel war von den Vorlesungen Debyes besonders beeindruckt und bewarb sich bei ihm um eine Doktorandenstelle in Experimentalphysik. Trotz anfänglicher Vorbehalte wurde er schließlich von Debye als Doktorand angenommen und konnte 1919 mit seiner Doktorarbeit beginnen. Mit der Dissertation „Zerstreuung von Röntgenstrahlen durch anisotrope Flüssigkeiten“ [128] konnte er 1921 in Göttingen promovieren. Sein Doktorvater Debye war schon 1920 wegen der schlechten Forschungsbedingungen in Deutschland nach dem Ersten Weltkrieg einem Ruf auf eine Professur für Experimentalphysik an die

ETH Zürich gefolgt [129] und wollte Hückel als Assistenten einstellen, was sich aber aufgrund der damaligen Schweizer Gesetzgebung für Ausländer als unmöglich erwies. Deshalb nahm Hückel ein Angebot des Mathematikers David Hilbert (1862–1943) [130] an, als Hilfsassistent bei der Vorbereitung von dessen Vorlesungen mitzuwirken. Nach einem Jahr erhielt er bei dem Hilbert-Schüler Max Born, der als Nachfolger Debyes von Frankfurt nach Göttingen berufen worden war, eine volle Assistentenstelle. Auf diese Weise erhielt Hückel Zugang zu den damaligen Forschungen in der theoretischen Physik auf dem Gebiet der Quantentheorie. Beindruckt war er von einer Reihe von Vorträgen, die Niels Bohr 1922 in Göttingen über dieses Gebiet hielt. Zusammen mit Born publizierte er seine erste Arbeit über die Quantentheorie mehratomiger Moleküle [131]. Nachdem die Beschränkungen für die Arbeit von Ausländern in der Schweiz 1922 aufgehoben worden waren, folgte er Debye an die ETH Zürich. Als Assistent hatte er die Experimente für die Physikvorlesung vorzubereiten und das Praktikum zu betreuen. In der Forschung konnte er sich auf Anregung von Debye einem theoretischen Thema widmen, nämlich der Theorie der starken Elektrolyte. Schon 1923 erschienen zwei Arbeiten von Debye und Hückel [132, 133], die die vollständige Dissoziation von NaCl-Molekülen in Kationen (Na^+) und Anionen (Cl^-) vorhersagten. Damit war die bis dahin geltende Auffassung einer teilweisen Dissoziation widerlegt. Bei Chemikern fand diese neue Theorie aber zunächst wenig Anklang. Später ist sie als Debye-Hückel-Theorie in die Wissenschaftsgeschichte eingegangen. In seiner Habilitationsschrift [134] entwickelte Hückel die Theorie starker Elektrolyte weiter von verdünnten Konzentrationen auf höhere Konzentrationen. An einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit starker Elektrolyte arbeitete auch Lars Onsager (1903–1976) [135], der eines Tages Anfang 1925 bei Debye während eines Gesprächs mit Hückel als unangemeldeter Besuch auftauchte und behauptete, dass Debyes Theorie falsch sei. Onsager verbrachte einige Monate bei Debye, um seine eigene Theorie zur Leitfähigkeit zu entwickeln. Hückel hatte eine sehr hohe Meinung von Onsagers wissenschaftlicher Kompetenz und schätzte ihn sehr. Onsager verbrachte ab 1926 fast zwei Jahre bei Debye in Zürich als dessen Forschungsassistent. In Fortführung dieser ersten Arbeiten gelang es Onsager, später eine Theorie irreversibler Prozesse zu formulieren, für die er 1968 den Nobelpreis für Chemie erhielt [136, 137].

Durch Vermittlung Debyes erhielt Hückel ein Rockefeller-Stipendium, um bei Frederick G. Donnan (1870–1956) [138], einem Schüler von Wilhelm Ostwald, in London zu arbeiten. Der Antritt verzögerte sich durch eine Krankheit Hückels bis 1928. Die geplanten Arbeiten sollten zu einer Monographie über die Adsorption aus Lösungen führen. Aber Hückel wurde schnell klar, dass es zu viele unbedeutende Originalarbeiten auf diesem Gebiet gab und es sich nicht lohnen würde, daran weiterzuarbeiten. Er beschloss deshalb, wieder auf dem bei Born erlernten Gebiet der neuen Quantentheorie zu arbeiten, und studierte besonders die Originalarbeiten von Schrödinger. Bei einem zufälligen Treffen mit Debye in London riet dieser ihm, die Quantentheorie auf chemische Probleme anzuwenden. Deshalb nutzte Hückel die letzten drei Monate seines Stipendiums, um zu Bohr nach Kopenhagen zu gehen. Dort lernte er die Arbeit von Heitler und London über die Bindung im Wasserstoffmolekül kennen. Bohr riet ihm, sich mit der Doppelbindung in or-

ganischen Molekülen zu befassen. Um diese Arbeiten durchführen zu können, ging er mit einem Jahresstipendium der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft nach Leipzig zu Heisenberg und Hund, die von Debye nach Leipzig berufen worden waren. Zwei Arbeiten über die Quantentheorie der Doppelbindung entstanden in dieser Zeit [139, 140]. Auch die Arbeiten über Benzol wurden begonnen. In seiner Autobiographie beklagt Hückel das Desinteresse der Physiker und Chemiker an diesen Arbeiten. Er saß zwischen zwei Stühlen, der Physik und Chemie, und stieß trotz Debyes Unterstützung auf Ablehnung. Dies war der Grund, dass er weder eine Professur noch eine Assistentenstelle erhielt. Debye verschaffte ihm schließlich 1930 einen Lehrauftrag an der Technischen Hochschule Stuttgart. Da es keine planmäßige Stelle war und er für sein neues Forschungsgebiet nur wenige Hörer hatte, waren sein Einkommen und seine Akzeptanz gering. Dies führte zu einer großen psychischen Belastung. Hückel versuchte dem entgegenzuwirken, indem er seine erste Arbeit über Benzol [141] als Habilitationsschrift bei der Technischen Hochschule Stuttgart, die eine solche neue verlangt hatte, einreichte. Eine Reihe weiterer Arbeiten über aromatische und ungesättigte Verbindungen folgten. Diese Arbeiten begründeten den Weltruhm, der Hückel später zuteil wurde. Die Theorie zur Elektronenkonfiguration des Benzols wurde erst kürzlich noch einmal besonders gewürdigt [142].

In dieser 83 Seiten langen Publikation [141] ging Hückel von der Tatsache aus, dass die Bindung in dem aromatischen Molekül Benzol damals noch nicht verstanden war. Er verwies zunächst darauf, dass die Zahl 6 entscheidend für die Aromatizität ist, allerdings nicht die Zahl der Atome, sondern die Zahl der nicht lokalisierten Elektronen. Als Beispiel verwies er auf das Cyclopentadienylkation sowie auf Pyrrol und Furan. Als Modell begann er mit der Erläuterung des C_nH_n -Ringsystems, das er zu einem planaren regulären n -Eck vereinfachte. Er versuchte dann, den Einfluss der neun Valenzelektronen der drei Nachbaratome (C, C und H) eines Kohlenstoffatoms als Störung auf die Elektronenstruktur des betrachteten C-Atoms über lokale Symmetriebetrachtungen mit einer horizontalen Spiegelebene S_h , die zugleich Molekülebene ist, und einer vertikalen Spiegelebene S_v , die das betrachtete C-Atom und das daran gebundene H-Atom enthält, zu beschreiben. Bei der Betrachtung kam er zu dem Schluss, dass pro C-Atom jeweils ein einzelnes Elektron in einem p_h -Zustand, wir sagen heute $p\pi$ -Orbital, die höchste Energie hat, weshalb diese Elektronen gesondert im Felde des Ringgerüsts betrachtet werden können. Anschließend berechnete Hückel die Bindung im $p\pi$ -System von C_nH_n -Ringen mit zwei verschiedenen Methoden, die wir heute Valenzbindungs- (VB) und Molekülorbital- (MO) Methode nennen. In der MO-Methode führte er die auch heute noch bekannten Parameter α für den Energiereferenzzustand des Elektrons in einem $p\pi$ -Orbital an einem C-Atom und das Wechselwirkungsintegral β für $p\pi$ -Orbitale an benachbarten C-Atomen ein. Die Berechnung der Energien erfolgte durch gruppentheoretische Überlegungen an den entsprechenden Symmetriegruppen. Die Resultate wurden für Ringe mit $n = 3 - 6$ verglichen und diskutiert. Dabei kam Hückel zu dem Ergebnis, dass die VB-Methode nicht in der Lage ist, die Instabilität von Cyclobutadien korrekt zu beschreiben. Nach der MO-Methode sollte dieses Molekül aufgrund seiner nicht abgeschlossenen Schale sehr reaktiv sein.