

Von Planck bis Bohr

Die ersten fünfzehn Jahre in der Entwicklung der Quantentheorie

Von Armin Hermann^[*]

Die Quantentheorie, heute eine als selbstverständlich angesehene Grundlage der Chemie, hat anfänglich dem menschlichen Denken ungeheure Schwierigkeiten bereitet. Die vom Verfasser für die Jahre 1899–1913 erstmalig quantitativ gesichteten Korrespondenzen der am Aufbau der Theorie beteiligten Forscher ermöglichen einen Einblick in viele Einzelheiten der faszinierenden Entwicklung.

1. Das Kontinuitätsprinzip

Das Prinzip „natura non facit saltus“, d. h. alle Naturvorgänge verlaufen stetig und nicht sprungweise, hatte geradezu Pate gestanden bei der Ausbildung der neuzeitlichen Naturwissenschaft im 17. Jahrhundert. Besonders deutlich wird das bei der Schaffung der Differential- und Integralrechnung, deren Geist auch der Geist der Physik ist. Bei *Leibniz* vor allem durchzieht das im weitesten Sinne aufgefaßte Kontinuitätsprinzip die ganze Philosophie.

Leibniz formulierte klar, „daß die Gegenwart stets die Zukunft in ihrem Schoße birgt und daß jeder gegebene Zustand nur durch den unmittelbar vorausgehenden auf natürliche Weise erklärbar ist. Bestreitet man dies, so wird es in der Welt Lücken geben, die das große Prinzip des zureichenden Grundes umstürzen und uns dazu nötigen werden, für die Erklärung der Erscheinungen zu Wundern oder zum bloßen Zufall unsere Zuflucht zu nehmen.“ Im 18. und 19. Jahrhundert wurde das Prinzip der Stetigkeit aller Naturvorgänge von vielen Naturforschern und Philosophen ausgesprochen, meistens allerdings als selbstverständlich gar nicht eigens formuliert.

„Einen Akt der Verzweigung“ nannte *Max Planck* später seine theoretische Begründung des Strahlungsgesetzes eines schwarzen Körpers: „Kurz zusammengefaßt kann ich die ganze Tat als einen Akt der Verzweigung bezeichnen. Denn von Natur bin ich friedlich und bedenklischen Abenteuern abgeneigt. Aber ...

eine theoretische Deutung mußte ... um jeden Preis gefunden werden, und wäre er noch so hoch ... Die beiden Hauptsätze der Wärmetheorie erschienen mir als das einzige, was unter allen Umständen festgehalten werden muß. Im übrigen war ich zu jedem Opfer an meinen bisherigen physikalischen Überzeugungen bereit ^[1].“

2. Die Entstehung der Quantentheorie

Der 14. Dezember 1900, an dem *Planck* die Ableitung seines Strahlungsgesetzes der Physikalischen Gesellschaft in Berlin vortrug, gilt als „der Geburtstag der Quantentheorie“. Tatsächlich hatte *Planck* dabei als ein Revolutionär wider Willen durch die Einführung von diskreten Energiestufen des linearen Oszillators, ausgedrückt durch die Formel

$$\varepsilon = h\nu$$

das Prinzip der Stetigkeit der Naturvorgänge durchbrochen. Entgegen einer verbreiteten Meinung war sich aber *Planck* um die Jahrhundertwende keineswegs dieser Konsequenz bewußt. Wenn er also im Jahr 1900 noch nicht den Eindruck hatte und haben konnte, das Kontinuitätsprinzip gestürzt zu haben, worin bestand dann sein „Akt der Verzweigung“ und das „Opfer an den physikalischen Überzeugungen“?

[*] Prof. Dr. Armin Hermann
Lehrstuhl für Geschichte der Naturwissenschaften
und Technik der Universität
7 Stuttgart 1, Postfach 560

[1] Die Belegstellen der wiedergegebenen Zitate findet man bei *A. Hermann*: Frühgeschichte der Quantentheorie (1899–1913). Physik-Verlag, Mosbach/Baden 1969. Hier wird auch eine vollständige Übersicht über die gedruckte und ungedruckte Literatur gegeben.

Das Opfer, das *Planck* wissentlich dargebracht hat, war der Verzicht auf die ihm lieb gewordene rein axiomatisch-thermodynamische Auffassung des zweiten Wärmehauptsatzes und die Annahme der atomistisch-wahrscheinlichkeitstheoretischen Interpretation, die er bisher energisch abgelehnt hatte. Noch 1896 hatte *Planck* durch seinen Assistenten *Ernst Zermelo* darüber in den *Annalen der Physik* eine Polemik mit *Boltzmann* führen lassen.

Zur Ableitung des Gesetzes der schwarzen Wärmestrahlung mußte sich *Planck* nun der bisher verabscheuten „Methode *Boltzmann*“ bedienen. Daß er bei seinen Überlegungen auch noch die Energie in diskrete, atomistische Portionen einteilen mußte, war dann eine nicht mehr allzusehr ins Gewicht fallende zusätzliche Schwierigkeit: „Das war eine rein formale Annahme und ich dachte mir eigentlich nicht viel dabei, sondern eben nur das, daß ich unter allen Umständen, koste es was es wolle, ein positives Resultat herbeiführen mußte.“

Nach *Planck* beschäftigten sich in den ersten Jahren unseres Jahrhunderts mit der Strahlungstheorie *Rayleigh*, *Jeans* und *Lorentz*. Auf verschiedenen Wegen, aber immer konsequent in den Denkkategorien der klassischen Physik, kamen alle ihre Ansätze zur Rayleigh-Jeansschen Formel. Diese müsse man akzeptieren, so meinte man, es zeige sich eben, daß ein wirkliches Gleichgewicht zwischen Strahlung und Materie nicht existiere und die Energie aus den Resonatoren in die Strahlung und zu immer kürzeren Wellenlängen übergehe. Einen solchen Standpunkt vertrat *Hendrik Antoon Lorentz* noch im April 1908 auf dem Internationalen Mathematikerkongreß in Rom.

Darüber urteilte *Willy Wien* in einem Brief an *Arnold Sommerfeld*: „Der Vortrag, den *Lorentz* in Rom gehalten hat, hat mich schwer enttäuscht. Daß er weiter nichts vorbrachte, als die alte Theorie von *Jeans* ohne irgend einen neuen Gesichtspunkt hineinzubringen, finde ich etwas dürftig ... Meiner Meinung ist die Theorie nicht diskutabel, weil die Beobachtungen enorme Abweichungen von der Jeansschen Formel geben ... Ferner kommt es mir etwas komisch vor, den Vorzug der Jeansschen Theorie, trotzdem sie mit Nichts stimmt, darin zu suchen, daß man die ganze unbegrenzte Mannigfaltigkeit der Elektronenschwingungen beibehalten kann. Und die Spektrallinien? *Lorentz* hat sich diesmal nicht als Führer der Wissenschaft erwiesen.“

Die vorsichtige Zurückhaltung von *Lorentz* entsprach seiner Persönlichkeit; sie war zweifellos auch vom Denkstil der Jahrhundertwende geprägt: Wer an den Grundlagen der Wissenschaft rüttelte – welches auch immer die Motive sein mochten –, machte sich als Revolutionär verdächtig.

Rayleigh, *Jeans*, *Lorentz* und auch *Planck* unterschieden sich in dieser Hinsicht kaum voneinander. In den ersten Jahren bestand der Unterschied zwischen *Planck* und den übrigen nur im folgenden: *Planck* war schon seit Mai 1899 mit der Naturkonstanten h vertraut und wußte, daß sich ihr Zahlenwert aus den Strahlungsmessungen mit großer Genauigkeit ergibt. Nach *Planck* war die Konstante h vorhanden, und es blieb nichts übrig, als ihre Existenz zu erklären, so unbequem sie auch manchmal scheinen mochte. An die Adresse der Neuerer, und das waren vor allem *Albert*

Einstein und *Johannes Stark*, richtete auch *Planck* noch 1910 die Mahnung: „Bei der Einführung der Wirkungsquanten h in die Theorie ist so konservativ als möglich zu verfahren, d.h. es sind an der bisherigen Theorie nur solche Änderungen zu treffen, die sich als absolut notwendig herausgestellt haben.“

3. Das Auftreten *Einsteins*

Im Jahr 1905 veröffentlichte der damals 26jährige *Albert Einstein*, als Experte III. Klasse beim Schweizer Patentamt in Bern angestellt, im berühmten Band 17 der *Annalen der Physik* drei hochbedeutende Arbeiten: Die Theorie der Brownschen Bewegung, die Spezielle Relativitätstheorie und die Lichtquantenhypothese.

Mit seiner später fast sprichwörtlich gewordenen Unabhängigkeit des Denkens und intellektuellen Respektlosigkeit betrachtete er nicht wie *Planck*, *Lorentz* und *Rayleigh* die elektromagnetische Lichttheorie und die Mechanik als ehrwürdige Bauwerke, an die man so „konservativ als möglich“ herangehen müsse, sondern *Einstein* hielt von vornherein die Maxwellschen Gleichungen nur mit zeitlichen und räumlichen Mittelwerten für gültig. Im Fall der Materie käme man ja auch manchmal, z.B. in der Elastizitätstheorie, mit der Kontinuumsvorstellung aus, und müsse erst bei feineren Effekten die körnige Struktur berücksichtigen.

So ist es nach *Einstein* auch in der Elektrodynamik: Für die optischen Interferenzen gelten die Maxwellschen Gleichungen, aber „bei den die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden Erscheinungsgruppen“ ist die korpuskulare Struktur des Lichtes in Rechnung zu stellen.

Nach einem Wort *Einsteins* von 1909 ist auch das Elektron „ein Fremdling in der Elektrodynamik“, denn es bleibt unverständlich, wie die endliche Elektronenladung auf einen kleinen Raum konzentriert stabil zusammenhält, obwohl die Coulombschen Abstößungskräfte zwischen den einzelnen Ladungselementen sehr groß sind.

Anfang 1909 gelangte *Einstein* zu der Auffassung, daß die beiden Unvollkommenheiten der Maxwellschen Theorie miteinander zusammenhängen müssen. Er wollte zugleich die Quantenstruktur der Strahlung und das Elektron erklären, wollte also, wie wir heute sagen würden, eine einheitliche Theorie von Elektron und Lichtquant aufstellen. Als Schlüssel zur Lösung des Problems betrachtete *Einstein* 1909 die Tatsache, daß e^2/c und h die gleiche Dimension einer Wirkung besitzen: „Es scheint mir nun aus der Beziehung

$$h = e^2/c$$

hervorzugehen, daß die gleiche Modifikation der Theorie, welche das Elementarquantum e als Konsequenz enthält, auch die Quantenstruktur der Strahlung enthalten wird.“ Erwähnt sei, daß *Max Planck* schon 1905, in einem Brief an *Ehrenfest*, eine ähnliche Auffassung vertreten hat (die er allerdings vorsichtiger formulierte): *Planck* hielt es für möglich, daß es vom

elektrischen Elementarquantum „eine Brücke gibt zu der Existenz eines energetischen Elementarquantums h “.

Heute sehen wir das elektrische Elementarquantum e und das Plancksche Wirkungsquantum h als unabhängige Naturkonstanten an und verlangen von einer zukünftigen Theorie der Elementarteilchen, daß man aus ihr den Wert der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstanten

$$2\pi e^2/hc = 1/137$$

berechnen kann.

Der in der Physikalischen Zeitschrift im März 1909 erschienene Aufsatz *Einsteins* hat *Willy Wien* zu einer Stellungnahme angeregt. *Wien* verfaßte um diese Zeit gerade seine Abhandlung über Strahlungstheorie für die Mathematische Enzyklopädie; hier schrieb er: „Der von *Einstein* ausgesprochenen Meinung . . . daß die Größe des Energieelementes in Beziehung stehe zu der des Elementarquantums der Elektrizität, kann ich mich vorläufig nicht anschließen . . . Das Energieelement, wenn es überhaupt eine physikalische Bedeutung besitzt, kann wohl nur aus einer universellen Eigenschaft der Atome abgeleitet werden“.

Das war schon eine ganz andere Auffassung als die *Plancks*. Unter dem Zwang, eine Ableitung des Strahlungsgesetzes finden zu müssen, hatte *Max Planck* zwar die positivistische Kritik *Machs* und *Ostwalds* an der Atomistik überwunden und in der Deutung der Planck-Boltzmannschen Konstanten k sogar der Atomistik einen wesentlichen Dienst geleistet. Der Plancksche Oszillator blieb aber ein physikalisch recht blutarmes Gebilde; an den Versuch, eine Brücke zu den realen Atomen zu schlagen, dachte *Planck* zunächst überhaupt nicht. Immer war *Planck* das „Suchen nach dem Absoluten als die höchste Forschungsaufgabe“ erschienen und das „Absolute“ war eben gerade das von den speziellen Eigenschaften der Materie Unabhängige.

Auch *Einstein* und die Mehrzahl der deutschen Physiker und Chemiker hatten sich um die Frage nach der Atomkonstitution kaum gekümmert. Dazu sagte *Max Born*: „Well, the atom was the central problem at that time, and the Germans didn't know it.“ Ergänzend muß man aber hinzufügen: Die wichtigste Idee war das Quantenkonzept und das wußten wiederum Franzosen und Engländer nicht.

4. Das erste quantentheoretische Atommodell

Von wem stammte nun der erste Ansatz zu einer quantentheoretischen Behandlung des Atoms? Nicht von einem der führenden Physiker oder Chemiker, sondern einem Physikhistoriker namens *Arthur Erich Haas*: Im Jahr 1909 wollte sich *Haas* an der Universität Wien im Fach Geschichte der Physik habilitieren und hatte eine physikhistorische Arbeit eingereicht. Dieser konnten die Physiker in der Philosophischen

Fakultät wenig Geschmack abgewinnen, und sie erteilten *Haas* die Auflage, noch zusätzlich eine rein physikalische Abhandlung anzufertigen. Um diese Bedingung der Fakultät zu erfüllen, begann *Haas* die neueste physikalische Literatur zu lesen. Das war erstens das Buch von *Joseph John Thomson* über „Elektrizität und Materie“, in dem fast nur vom Aufbau der Atome die Rede ist, und das war zweitens das damals gerade neuerschienene Heft der Mathematischen Enzyklopädie mit *Wiens* Aufsatz. *Haas* verband die hier ausgesprochene Anregung, das Energieelement aus einer universellen Eigenschaft der Atome abzuleiten, mit dem Thomsonschen Atommodell und kam so zu einem bedeutsamen Vorläufer der Bohrschen Atomtheorie.

Bei dem Thomsonschen Atommodell, d.h. einer ausgedehnten positiv-elektrischen Atomkugel mit punktförmigen Elektronen, betrachtete *Haas* aber nur die Elektronenbahnen an der Oberfläche der Atomkugel; so ist sein Modell mathematisch mit dem Rutherford-schen äquivalent: Für die an der Oberfläche und im Außenraum einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung wirkenden Kräfte kann man sich die Gesamtladung im Mittelpunkt vereinigt denken.

Um die beiden Unbekannten Kreisradius der Elektronenbahn und Umlauffrequenz festzulegen, benötigte *Haas* neben der einen klassischen Gleichung Zentrifugalkraft gleich Coulombsche Anziehungskraft noch eine zweite Gleichung. Diese kann man nur durch einen quantentheoretischen Ansatz erhalten. In recht glücklicher Weise setzte *Haas* potentielle Energie gleich Planckschem Energieelement $h\nu$.

Dieser Ansatz stimmt für den Grundzustand des Wasserstoffatoms mit der späteren Bohrschen Bedingung überein, und deswegen erhält *Haas* richtig den „Bohrschen“ Radius des Wasserstoffatoms, den wir also historisch den „Haasschen“ Radius nennen könnten. Es ist aber bezeichnend, daß er nur

$$h = 2\pi e \sqrt{am}$$

formulierte, nicht die nach a aufgelöste Gleichung. *Haas* betrachtete eben wie *Wien* die Eigenschaften des Atoms als fundamental, aus denen sich dann das Wirkungsquantum h ableitet.

Der Bohrsche Radius a ist keine meßbare Größe und so ist mit der Haasschen Relation numerisch nichts anzufangen. *Haas* leitete aber auch mit einer ähnlichen Hypothese einen Ausdruck für die Rydbergfrequenz ab, die damit wie später bei *Bohr* auf die Grundgrößen der Elektronentheorie und das Wirkungsquantum zurückgeführt wurde. Die Haassche Bestimmung ist lediglich um den numerischen Faktor 8 falsch, was auf die Ungenauigkeit der benutzten Zahlenwerte für Elementarladung und Wirkungsquantum zurückzuführen ist.

Die Reaktion auf seine Gedanken schilderte *Haas* sehr anschaulich in seiner Autobiographie: „In Wien fand ich zunächst nur Geringschätzung, ja sogar Verhöhnung. Als ich in der Wiener Physikalisch-Chemischen Gesellschaft Vortrag, glaubte *Lecher* besonders witzig zu sein, als er das Ganze einen Faschingsscherz nannte . . . *Hasenöhrl* erklärte, daß ich nicht ernst genommen werden könne, weil ich naiver-

weise Wissenszweige, die gar nichts miteinander zu tun haben könnten, wie Quantentheorie (als etwas Wärmetheoretisches) und Spektroskopie (als etwas Optisches) miteinander vermengen“ [2].

So war also der Ansatz zu einer quantentheoretischen Atomtheorie im Februar 1910 scheinbar im Sande verlaufen. Die von *Haas* entwickelten Ideen wurden aber bald aufgenommen und weitergeführt, von *Schidlof*, von *Sommerfeld* und von *Hasenöhl*. Etwa zur Zeit des „Haasschen Faschingsscherzes“ vollzog sich ein entscheidender Umschwung zugunsten des Quantenkonzeptes. Bisher hatte sich jeder, der einen Quantenansatz vertrat, zum Außenseiter gemacht – nun, ab 1910, wurde das Quantenkonzept sozusagen salonfähig. Wie kam es zu diesem Meinungswandel? Um diese Frage zu beantworten, müssen wir ein wenig weiter ausholen.

5. Einsteins Einfluß auf Stark, Sommerfeld und Nernst

Die Lichtquantenhypothese *Einsteins* wurde von den Fachkollegen als der radikalste Versuch angesehen, das Gesetz der schwarzen Strahlung abzuleiten, und fand entsprechend eine sehr skeptische Aufnahme. Mit der korpuskularen Auffassung des Lichtes konnte *Einstein* ein einfaches Modell für die Wechselwirkung von Licht mit Atomen, Molekülen und Festkörpern angeben. Die schon 1905 aufgestellte „Einsteinsche Gleichung“ für den lichtelektrischen Effekt besteht bekanntlich einfach in der Anwendung des Energiesatzes. Damit gelang *Einstein* eine fruchtbare Erweiterung des Gültigkeitsbereiches des Quantenkonzeptes. Freilich blieb diese Erweiterung zunächst nur Programm, weil sich die experimentelle Bestätigung der genannten Effekte über Jahre hinzog – die des lichtelektrischen Effekts bis 1915/16.

In der Suche nach neuen Quantenphänomenen folgte seit 1907 *Johannes Stark*. Er nannte eine ganze Fülle von Vorgängen, bei denen sich seiner Meinung nach das Quantengesetz bemerkbar machen mußte. Neben vielem Richtigen, z.B. der ultravioletten Grenze der Röntgenbremsstrahlung, findet sich auch manche unhaltbare Deutung.

Wie *Einstein* konnte es auch *Stark* nichts anhaben, sich in Gegensatz zur herrschenden Meinung zu stellen. Opposition gegen die Lehrmeinung schien ihm immer ein Lebensbedürfnis. Als sich 1913 die vielen Quantenansätze zur Bohrschen Theorie vereinigten und zudem diese Theorie durch seine eigenen Experimente bestätigt wurde, sperrte sich *Stark* plötzlich gegen die Quantenauffassung und bekämpfte sie bis an sein Lebensende. Mit der gleichen Vehemenz focht er aber bis 1913 für die Quantenidee, und deshalb hat *Stark*, der als konservativer Physiker der älteren Generation noch in Erinnerung ist, in der hier betrachteten Zeit Verdienste als Avantgardist.

[2] *E. Haas*: Der erste Quantenansatz für das Atom (= Dokumente der Naturwissenschaft. Bd. 10). Battenberg-Verlag, Stuttgart 1966, hier S. 16.

Ende 1909 suchte *Johannes Stark* von *Sommerfeld* die Zustimmung zur Quantenauffassung geradezu mit Brachialgewalt abzapressen. Aber es fiel *Sommerfeld* nicht schwer, *Stark* peinliche physikalische Fehler nachzuweisen. So schrieb *Sommerfeld*: „Nichts liegt mir ferner, als mit Ihnen einen Streit anfangen zu wollen. Dieser wäre sehr ungleich. Denn in experimentellen Ideen sind Sie mir bei weitem über und in theoretischer Klarheit ich Ihnen.“ *Sommerfeld* und *Stark* führten über die Quantenauffassung bei der Röntgenbremsstrahlung in der *Physikalischen Zeitschrift* und in ihrer Korrespondenz eine rege Diskussion. Sie glitt in eine Polemik ab, die der Beginn einer verhängnisvollen Feindschaft war, die später den Lebensweg beider Männer überschatten sollte.

Sachlich war das Ergebnis für *Sommerfeld*, *Planck* und die Fachkollegen eine Stärkung der Wellentheorie des Lichtes und der Röntgenstrahlung. Ausdrücklich stellte *Sommerfeld* im Januar 1910 fest, daß jedenfalls mit der Röntgenbremsstrahlung das Wirkungsquantum nichts zu tun habe.

Im März 1910 wurde *Arnold Sommerfeld* aber durch seinen eigenen Assistenten *Peter Debye* unter Druck gesetzt. *Debye* hatte die vielleicht kürzeste und durchsichtigste Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes entwickelt. Wie *Rayleigh* und *Jeans* betrachtete *Debye* die Eigenschwingungen des Hohlraums, die nun aber mit dem quantentheoretischen Energie-Mittelwert ausgestattet werden. *Debye* meldete *Sommerfeld*, daß er mit seinen „Überlegungen zur Strahlung jetzt so ziemlich auf einen festen Standpunkt gelangt sei“ und ließ den Wunsch nach einer Publikation anklingen. Für alle Arbeiten seiner Mitarbeiter fühlte sich *Sommerfeld* verantwortlich. Was sollte er tun? Wie man in *Sommerfelds* Institut verwundert registrierte, benötigte er mitten im Jahr plötzlich eine Erholung und fuhr für eine Woche in die Schweiz. „The idea of recreation was to him to talk whole day physics with *Einstein*“, war der Kommentar des *Sommerfeld*-Schülers *Paul S. Epstein*.

Wie die übrigen Fachkollegen hatte *Sommerfeld Einstein* erst 1909 auf der Salzburger Naturforscherversammlung kennengelernt. Dort hatten beide Männer eine auf gegenseitige Achtung gegründete Freundschaft geschlossen. Nun schrieb *Einstein* in einem Brief an *Johann Jacob Laub*, daß *Sommerfeld* eine ganze Woche dageblieben sei, „um die Lichtfrage und einiges aus der Relativität zu verhandeln. Seine Anwesenheit war ein wahres Fest für mich. Er hat sich in weitgehendem Maße meinen Gesichtspunkten angeschlossen ...“

Einsteins Überzeugungsfähigkeit beruhte neben der Kraft seiner Persönlichkeit gerade für *Sommerfeld* auch auf dem erwiesenen Erfolg der Relativitätstheorie. Diese hatte sich sehr rasch bis etwa 1908 bei den entscheidenden Männern durchgesetzt. Die beiden wichtigsten physikalischen Theorien des beginnenden 20. Jahrhunderts, die Quantentheorie und die Relativitätstheorie, haben zwar keinen direkten logischen Zusammenhang, aber sie sind doch historisch eng verknüpft. Die Erfolge der Relativitätstheorie bewirkten nun auch eine schnellere Entwicklung der Quantentheorie.

Mit *Sommerfeld* war eine wichtige Persönlichkeit für die Quantentheorie gewonnen. Anders als *Planck* hatte *Sommerfeld* einen großen Kreis von Schülern, mit denen er in ständigem Gedankenaustausch stand, und die er beeindruckte. So war man in München seit etwa Anfang 1911 auch im Kreis der Jüngeren eifrig bemüht, das Quantenrätsel zu lösen.

Noch vor *Sommerfeld* wurde von *Einstein* eine weitere wichtige Persönlichkeit für das Quantenkonzept gewonnen, die ebenso absolut und autoritativ über ein großes Institut herrschte: *Walther Nernst*. *Nernsts* Interesse galt der chemischen Thermodynamik. Er hatte 1906 den dritten Hauptsatz der Thermodynamik aufgestellt und aus diesem die Folgerung abgeleitet, daß die spezifische Wärme aller Stoffe bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt einem konstanten Grenzwert zustreben muß. So hatte *Nernst* schon auf breiter Front die Messungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen in Angriff genommen, als er Ende 1909 oder Anfang 1910 auf die Einsteinsche Theorie der spezifischen Wärme aufmerksam wurde.

Nach Semesterende, im März 1910, eilte *Nernst* mit seinen Meßergebnissen nach Zürich zu *Einstein* und beide Männer gerieten in freudigste Stimmung. In einem Brief konstatierte *Einstein*: „Die Quantentheorie steht mir fest. Meine Voraussagen in betreff der spezifischen Wärmen scheinen sich glänzend zu bestätigen.“

Neben der Wärmestrahlung besaß man nun ein zweites Gebiet experimenteller Erfahrung, das mit Hilfe des Quantenkonzepts, und nur mit diesem, verstanden werden konnte. Das Quantenkonzept ruhte nun, nach einem Wort *Sommerfelds*, auf „zwei tragfähigen Grundpfeilern“ und *Einstein* stellte fest, daß *Nernst* das Problem aus seinem „theoretischen Schattendasein befreit“ habe^[3].

6. Nernst und der 1. Solvay-Kongreß

Nernst war voll Begeisterung, mit seinen Messungen und Überlegungen auf ein für die Grundlagen der Wissenschaft entscheidendes Problem gestoßen zu sein und strebte nach weiterer Betätigung. Er leitete Schritte ein, *Albert Einstein* für die Preußische Akademie zu gewinnen und begann (seit Juni 1910) mit den Vorbereitungen zu einer internationalen „Quantenkonferenz“, auf der die führenden Fachkollegen die Grundlagen ihrer Wissenschaft neu durchdenken sollten. Nach dem Willen von *Nernst* sollte diese Quantenkonferenz – wie seinerzeit 1860 die Karlsruher Chemikertagung – einen Markstein in der Entwicklung bilden, und dieses Ziel hat er vollkommen erreicht. Durch die Vorbereitungen zum Kongreß, mit denen *Nernst* 1910 viel Aufsehen erregte, durch den Solvay-Kongreß selbst, der dann am 30. Oktober 1911 in Brüssel begann, und durch die offiziellen und inoffiziellen Kongreßberichte wurden viele bisher abseits stehende Fachkollegen gewonnen.

[3] Man vgl. *Einstein, Debye, Born, Kármán*: Die Quantentheorie der spezifischen Wärme (= Dokumente der Naturwissenschaft. Bd. 8). Battenberg-Verlag, München 1967.

In dieser Aufbruchstimmung wurde nun auch die Haassche Idee aktiviert. *Sommerfeld* hatte den Haasschen Gedanken aufgegriffen, stellte sich aber in Brüssel auf den umgekehrten Standpunkt, „das h nicht aus den Moleküldimensionen zu erklären, sondern die Existenz der Moleküle als eine Funktion und Folge der Existenz eines elementaren Wirkungsquantums anzusehen.“

Nach dem Solvay-Kongreß erwartete *Sommerfeld* die grundsätzliche Lösung des Quantenproblems von *Einstein*, wie aus dem lesenswerten Briefwechsel *Einsteins* mit *Sommerfeld* hervorgeht^[4]. Auf eine Anfrage *Sommerfelds* antwortete *Einstein* am 29. Oktober 1912:

„Ihr freundliches Briefchen setzt mich noch mehr in Verlegenheit. Aber ich versichere Ihnen, daß ich in der Quantensache nichts Neues zu sagen weiß, was Interesse beanspruchen darf. Die Auffassung von *Debye-Born* teile ich vollständig; ich habe nichts daran zu kritisieren. Die Lösung der prinzipiellen Schwierigkeiten wird aber durch diesen Fortschritt kaum gefördert.“

Anschließend berichtete *Sommerfeld* an *Hilbert*: „Mein Schreiben an *Einstein* war vergeblich, wie Sie hieraus sehen. *Einstein* steckt offenbar so tief in der Gravitation, daß er für alles andere taub ist.“

7. Das Bohrsche Atommodell

Bekanntlich war es dann *Bohr*, dem im Februar und März 1913 der Durchbruch mit seiner quantentheoretischen Atomtheorie gelang. Zu diesem Erfolg hatte *Bohrs* Überzeugung, daß es das Wirkungsquantum sei, das für die Stabilität des planetarischen Atommodells Sorge, entscheidend beigetragen. Diese Überzeugung aber hatte wesentlich *Sommerfelds* Referat in Brüssel vermittelt.

Durch den internationalen Kongreß in Brüssel überschritt das Quantenkonzept in breiter Front die Grenzen des deutschen Sprachgebiets. In Frankreich waren es die jungen *Léon Brillouin* und *Louis de Broglie*, in England *William Nicholson* und *Niels Bohr*, die tief beeindruckt wurden. Vor allem auf dem Boden der Traditionen der englischen Naturwissenschaft fiel das Quantenkonzept auf einen fruchtbaren Boden. In England hatte die positivistische Kritik an der Atomistik keine Rolle gespielt, und hier hatte schon seit langem, anders als in Deutschland, das Problem der Atomkonstitution im Mittelpunkt des Interesses gestanden.

Als Gast am Rutherfordschen Institut in Manchester erlebte *Bohr* Anfang 1912 die neuen Experimente über die Radioaktivität und die Streuung der α - und β -Strahlen und war wie die anderen Mitarbeiter *Rutherfords* vom planetarischen Atommodell überzeugt. Die an die Experimente unmittelbar anschließenden Fragen bewegten *Bohr*, und *Bohr* fand die Antwort. In einem Interview der Sources for History of Quantum

[4] *A. Einstein, A. Sommerfeld*: Briefwechsel. Sechzig Briefe aus dem goldenen Zeitalter der modernen Physik. Schwabe Verlag, Basel-Stuttgart 1968, siehe S. 26.

Physics mit *Georg von Hevesy* heißt es darüber ganz klar: „I asked *Rutherford*: ... 'Where do the beta particles come from?' *Rutherford* answered: 'Ask *Bohr*!' *Bohr* with no difficulty answered that electrons involved in radioactive transmutation process come from the nucleus, and all of the other electrons come from the exterior of the atom.“

Bohr verschaffte sich auf einer noch sozusagen vorquantentheoretischen Basis Aufschluß über manche wichtigen Eigenschaften des Atoms. Das war eine oft übersehene Voraussetzung für die erfolgreiche Behandlung des Problems. Gegen Ende 1912 besaß *Bohr* Klarheit:

über die Richtigkeit des planetarischen Atommodelles, über den Begriff der Ordnungszahl, d.h. über die Zuordnung der Modelle mit ein, zwei usw. Elektronen zu den tatsächlichen Atomen,

über die Trennung der nuklearen von den eigentlich „atomaren“ Phänomenen,

über die Möglichkeit, daß ein- und dasselbe Atom in verschiedenen „Zuständen“ vorkommen kann,

über die Fähigkeit des Planckschen Wirkungsquantums, die Stabilität des Atoms zu verursachen

und darüber, daß es unnötig ist, einen solchen Quantenansatz weiter zu „erklären“.

Auf den Rat *Rutherfords*, unnötige Komplikationen und Rechnungen möglichst zu vermeiden, befaßte sich *Bohr* mit dem einfachsten Atommodell, dem Modell des Wasserstoffatoms mit einem Elektron. In einem Brief an *Rutherford* schrieb *Bohr*, daß er sich nur mit dem Grundzustand des Atoms, dem „natural permanent state“, beschäftige und keine Anwendung auf die Linienspektren versuchen wolle. Das war am 31. Januar 1913. Am 6. März 1913 aber übersandte er *Rutherford* die fertige Arbeit über die Theorie des Wasserstoffspektrums zum Abdruck im *Philosophical Magazine*.

Im Februar 1913 muß also Entscheidendes geschehen sein. Wer oder was veranlaßte *Niels Bohr*, eine Theorie der Spektrallinien in Angriff zu nehmen? Wie kam *Bohr* zu dem schnellen Erfolg?

Von *Léon Rosenfeld* und *Thomas S. Kuhn* wurde im Auftrag der *Sources for History of Quantum Physics*^[5] am 31. Oktober 1962 *Bohr* selbst befragt, weniger als drei Wochen vor seinem Tode. Das Protokoll lautet: „*Rosenfeld*: 'How did you come to examine the spectra?' *Bohr*: 'The spectra was a very difficult problem ... And I discovered it, you see ... And I found hydrogen spectrum. I was just reading the book of *Stark*, and at that moment I felt now we'll just see how the spectrum comes.' *Kuhn*: 'Was this at Manchester that you were reading *Stark*?' *Bohr*: 'No, no, that was later in Kopenhagen ... It was in January, I think of 1913.'“

Der Verfasser muß gestehen, daß er durch diese Auskunft außerordentlich verblüfft wurde. Seit Jahren im

[5] Die aus amerikanischen Mitteln finanzierte Unternehmung „*Sources for History of Quantum Physics*“ registriert seit Jahren das einschlägige Quellenmaterial und hat auch Interviews mit den beteiligten Forschern veranstaltet. Direktor für Europa ist Prof. F. Hund (Göttingen).

Besitze des Großteils des wissenschaftlichen Nachlasses von *Stark*^[6], hatte er mehrfach auf die Bedeutung *Starks* für die Entwicklung der frühen Quantentheorie hingewiesen. Niemals hätte er aber gewagt, einen solchen direkten Einfluß auf die Entstehung der Bohrschen Theorie anzunehmen. Aus dem erwähnten Brief von *Rutherford* vom 31. Januar 1913 wissen wir, daß nur das Datum dieser entscheidenden Anregung von Januar in Februar 1913 zu korrigieren ist.

Welches waren nun die Vorstellungen *Starks*, die in so ungewöhnlicher Weise wirksam geworden sind? – Bereits ein einzelnes Elektron kann nach *Stark* ein ganzes Spektrum von Linien aussenden. Aus dem Zustand der fast völligen Abtrennung kehrt das Elektron auf einer sehr exzentrischen Ellipsenbahn in die Nähe des Atomzentrums zurück. Im Perihel ist die Bahn stark gekrümmt, die Beschleunigung des Elektrons also groß. Dort wird elektromagnetische Energie in Form eines Lichtquants ausgestrahlt.

Stark schrieb: „Hierauf entfernt das Elektron sich dank seiner restierenden kinetischen Energie wieder von dem Zentrum Z; es kann indes infolge des Verlustes von Energie nicht mehr bis zu seinem ursprünglichen Abstand sich entfernen, sondern biegt bereits in einem kleineren Abstand zurück.“ Nach *Stark* wird bei diesem Prozeß der sukzessiven Anlagerung des Elektrons an das Atom also im Aphel und Perihel der Bewegung ein Lichtquant ausgestrahlt.

Stark hat solche Vorstellungen 1908 entwickelt und 1911 in seinem Buch „*Prinzipien der Atomdynamik. II. Die elementare Strahlung*“ noch einmal dargestellt. Dieses Buch hatte *Bohr* im Februar 1913 in die Hand bekommen.

Wenn man wie *Bohr* das planetarische Atommodell mit Coulomb-Kräften zwischen Atomkern und Elektron fest akzeptiert hat, so ergibt die Übertragung der *Starkschen* Vorstellungen fast automatisch:

Die Bahn des Elektrons ist vor der Ausstrahlung eine Ellipse.

Nach der Ausstrahlung ist die Bahn wieder eine Ellipse, aber eine näher am Kern gelegene. Die Energie des Elektrons ist nun kleiner.

Wie das Elektron sich von einer Ellipse zur anderen bewegt, kann zunächst offengelassen werden.

Starks Auffassung, konsequent auf die Basis des *Rutherfordschen* Atommodells übertragen, ergibt also notwendig Ellipsenscharen, die nach der jeweiligen Elektronenenergie zu klassifizieren sind.

„As soon as I saw *Balmer's* formula the whole thing was immediately clear to me“, stellte *Bohr* gegenüber *Rosenfeld* mehr als einmal fest. Vergleichen wir damit die andere Aussage *Bohrs*: „I was just reading the book of *Stark*, and at that moment I felt now we'll just see how the spectrum comes.“ *Niels Bohr* muß also ziemlich zur gleichen Zeit, nämlich eben im Februar 1913, *Starks* Buch gelesen und die *Balmer-Formel* gesehen haben.

[6] Der Nachlaß *Stark* befindet sich jetzt im Besitz der Staatsbibliothek der Stiftung Preußischer Kulturbesitz in Berlin-Dahlem.

Im Niels-Bohr-Institut in Kopenhagen fand sich nun unter den Büchern *Bohrs* dessen Handexemplar von *Starks* „Prinzipien der Atomdynamik II“. In diesem Exemplar lag ein Zettel, auf dem *Bohr* zwei Literaturzitate von Arbeiten des Jahres 1912 notiert hatte. Es scheint also, als ob *Bohr* sich im unmittelbaren Zusammenhang mit der Lektüre des Starkschen Buches diese Literatur beschafft hat. Die eine der beiden Arbeiten behandelt die Theorie der Spektrallinien und enthält die Formel

$$\nu = N \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

„As soon as I saw *Balmer's* formula the whole thing was immediately clear to me“: Mit der Vorstellung der verschiedenen Ellipsenbahnen lieferte nun diese Formel die „Übergänge“ zwischen jeweils zwei Ellipsenbahnen m und n . Da offenbar die Vorstellung, daß die Ellipsenbahnen energetisch zu klassifizieren sind, schon vorhanden war, konnte *Bohr* anscheinend sofort für die in einer Spektrallinie ausgesandte Energie schreiben

$$h\nu = h \cdot N \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Es blieb nun die Aufgabe, die verschiedenen Ellipsenbahnen nach Energien quantitativ zu klassifizieren; d.h. um das Werk zu vollenden, hatte *Bohr* nur noch die Formel

$$E_n = h \cdot N \cdot \frac{1}{n^2}$$

abzuleiten.

Ohne von *Haas* zu wissen, hatte *Bohr* schon Mitte 1912 den Versuch gemacht, die kinetische Energie mit der Frequenz des Umlaufes zu verbinden. In einem unveröffentlichten Manuskript *Bohrs* vom Juli 1912, das *Léon Rosenfeld* zur Feier des 50. Jahrestages des Bohrschen Atommodells 1963 ediert hat, steht die damals nur auf den Grundzustand bezogene Formel

$$E_{\text{kin}} = K \cdot \nu$$

Dabei soll K mit der Planckschen Konstanten in enger Beziehung stehen.

Durch Probieren konnte nun *Bohr* leicht auf den richtigen Ansatz kommen: Der seit der Entdeckung der Spektralanalyse durch *Kirchhoff* und *Bunsen* gesuchte „Mechanismus“ der Spektrallinien war gefunden.

Das Bohrsche Modell des Wasserstoffatoms wurde dann bekanntlich durch *Sommerfelds* Quantenbedingungen zu einem Formelsystem ausgestaltet, das die Bezeichnung einer wirklichen Quantentheorie verdiente. „Ihre Spektraluntersuchungen“, schrieb *Einstein* an *Sommerfeld*, „gehören zu meinen schönsten physikalischen Erlebnissen. Durch sie wird *Bohrs* Idee erst vollends überzeugend“ [7].

Nachdem die Mehrzahl der Physiker schon seit 1912 vom Quantenkonzept überzeugt war und nun eine entsprechende Theorie vorlag, trat die Entwicklung in eine neue Phase. Die Frühgeschichte der Quantentheorie war abgeschlossen.

Eingegangen am 1. Februar 1969 [A 733]

[7] Vgl. [4], S. 41

Die Koordinationszahl – ein „anorganisches Chamäleon“^[1]

Von R. Hoppe^[*]

Diesem Beitrag liegt die Absicht zugrunde, den „schillernden“, mehrdeutigen Charakter des Begriffes „Koordinationszahl“ (KZ) und seine heutige Abgrenzung in der Strukturchemie insbesondere typischer Festkörper (Teilchenkollektive mit Nah- und Fernordnung) offenzulegen. Zugleich wird versucht, die Kristallstruktur von Feststoffen (auch im Hinblick auf die Fernordnung) möglichst einfach, nämlich durch Bestimmung „effektiver“ Koordinationszahlen (EKZ) mit der geometrischen „Polyedermethode“ oder aus MAPLE (Madelung Part of Lattice Energy)-Werten, zu beschreiben.

1. Einleitung

Der Begriff *Koordinationszahl* entstammt der klassischen Komplexchemie^[2] und gibt an, wieviele *Liganden* „in erster Koordinationssphäre“ um ein *Zentralteilchen* angeordnet sind. In diesem „naiven“

[*] Prof. Dr. R. Hoppe
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität
63 Gießen, Südanlage 6

[1] Nach einem Vortrag (GDCh-Ortsverband Bonn, am 13. Februar 1969) zum 70. Geburtstag von Herrn Professor O. Schmitz-DuMont.

Sinne ist die Koordinationszahl (KZ) immer eine ganze Zahl. – Oft genannte Beispiele für $KZ = 6$ sind Verbindungen, die sich von den oktaedrisch gebauten Ionen $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ableiten.

Die klassische Komplexchemie ist im wesentlichen eine Chemie der – meistens wäßrigen – Lösung. Schon im einfachen Fall gelöster Aquo-Komplexe können, wie man heute weiß, Schwierigkeiten bei der Angabe „naiver“ Koordinationszahlen auftreten.

Beim schnellen Austausch der „Aquiliganden“ gegen „Lösungswassermoleküle“ liegen komplizierte Gleichgewichte

[2] Vgl. A. Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905, 1. Aufl. S. 108ff.