

100 Jahre Bohrsches Atommodell**

W. H. Eugen Schwarz*

Atommodell · Atomspektroskopie · Bohr, Niels ·
Periodensystem · Quantenchemie

Professor Werner Kutzelnigg zum
80. Geburtstag gewidmet

In diesem Herbst vor 100 Jahren publizierte der junge dänische Physiker Niels Bohr im Alter von 27 Jahren seine Atommodelle.^[1] Nach der Promotion hatte er im Jahr 1911–1912 die Zentren der experimentellen und theoretischen Atomphysik besucht: Cambridge (wo Thomson, Nobelpreisträger 1906, das Elektron 1897 identifiziert hatte) und Manchester (wo Baron Rutherford mit dem Chemie-Nobelpreis 1908 für Untersuchungen zur Radioaktivität 1911 den Atomkern nachgewiesen hatte). Bohrs Ernte seines Englandaufenthalts waren insbesondere drei Arbeiten mit dem umfassenden Titel „On the Constitution of Atoms and Molecules“ im *Philosophical Magazine* im Herbst 1913.^[1a] Sie wurden später als „Bohrs Trilogie“ berühmt. Seine Ergebnisse brachten ihm 1922 (Abbildung 1) den Nobelpreis „für die Untersuchung der Atomstruktur“ ein.^[2]

Zunächst wollen wir die Entwicklung der atomistischen Vorstellungen in Chemie und Physik bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts nachzeichnen (Abschnitt 1), als zwar viele atomistische Fakten bekannt waren, aber physikalisch unerklärbar blieben. Einige Wissenschaftler fanden, die klassische Physik erfordere Umformulierungen, und mit klassischer Physik unverträgliche Hypothesen tauchten auf. Vor diesem Hintergrund wollen wir Bohrs wesentliche Gedanken aus dem Jahr 1912–1913 zu Struktur und Spektren der Atome, zur periodischen Anordnung der Elemente und zur chemischen Bindung referieren (Abschnitt 2). Schließlich werden wir Bohrs für die Chemie bleibende Erkenntnisse wie auch seine überholten Vermutungen darstellen (Abschnitt 3). In diesem Zusammenhang beleuchten wir einige für die Chemie wesentliche physikalische Entdeckungen der 1920er Jahre: Elektronenspin, Pauli-Prinzip und Unschärfebeziehung. Wir schließen mit wissenschaftlichen und philosophischen Anmerkungen sowie mit dem Hinweis auf chemie-relevante



Abbildung 1. Niels Bohr im Jahr seines Nobelpreises (1922).^[2]

Einsichten Bohrs, die bis heute kaum Eingang in die Lehrbücher der allgemeinen Chemie gefunden haben.

Neuere knappe Artikel zu Bohrs Atommodellen findet man etwa bei Lit. [3–5], ein exzellentes Buch zu unserem Thema bei Lit. [6] und die entsprechenden kommentierten Schriften Bohrs in den „Collected Works“ von Lit. [7,8]. Wir konzentrieren uns nur auf Bohrs chemie-relevante Elektrentheorie ohne die Kerntheorie.

1. Atomismus in Chemie und Physik vor Bohr

Vom Altertum bis zu Maxwells Elektrodynamik. Vor 2500 Jahren wurde in Griechenland die Idee entwickelt, dass die Welt aus unwandelbaren Teilchen besteht, die physikalischen Kausalgesetzen gehorchen.^[9] Im ersten Jahrhundert v. Chr. erklärte Titus Lucretius Carus in Rom viele chemische und physikochemische Erscheinungen mit dem Teilchenmodell, natürlich auf eine etwas naive und qualitative Weise. Für lange Zeit konnte sich der kausal-materialistische Ansatz nicht gegen religiöse oder zweckgerichte Weltbilder wie das Kontinuumsmodell des Aristoteles durchsetzen. Der Atomismus starb aber auch im Mittelalter nie ganz aus.^[10,11]

Das Wiederaufleben der „kausal-mechanischen“ Atomvorstellungen kam mit der Renaissance allmählich in Gang. 1611 erklärte der deutsche Astronom Kepler die Symmetrie

[*] Prof. Dr. W. H. E. Schwarz
Abteilung für Chemie, Universität Siegen
57068 Siegen (Deutschland)
und
Department of Chemistry, Tsinghua Universität Peking
Peking 100084 (China)
E-Mail: schwarz@chemie.uni-siegen.de

[**] Der Autor dankt den Chemie-Abteilungen der Universitäten Siegen und Tsinghua-Peking für ihre Unterstützung. Er dankt S. Brandt (Siegen), G. Frenking (Marburg), A. Karachalios (Mainz), H. Kragh (Aarhus), M. Schmidt (Ames) und insbesondere K. Ruedenberg (Ames) für viele konstruktive Hinweise und A. Schirmacher (Berlin) und H. Schönherr (Siegen) für Hilfe bei den Abbildungen.

und Struktur hexagonaler Schneekristalle mit dichtgepackten harten kugligen Wasser-Teilchen. 1646 schätzte der französische Arzt Magnien erstmalig die Molekülgröße realistisch aus der Ausbreitung von Duftstoffen ab. 1661 definierte der englische Gelehrte Robert Boyle die physischen Elemente als Endprodukte experimenteller chemischer Analysen, was schließlich gegen Ende des 18. Jahrhunderts von einer Gruppe französischer Chemiker um A. de Lavoisier realisiert wurde. Anfang des 19. Jahrhunderts führte der englische Wissenschaftler John Dalton den mechanischen Atomismus in die Grundlagen der modernen Chemie ein: Stoffe bestehen aus Molekülen und diese ihrerseits aus unveränderlichen harten sphärischen Atomen, die bei chemischer Bindung aneinander kleben. Die stöchiometrischen Befunde der chemischen Statik konnten nun mithilfe von relativen Atomgewichten und den Valenzzahlen der Elemente quantitativ erklärt werden.^[9–12]

Mitte des 18. Jahrhunderts initiierte Daniel Bernoulli die kinetische Gastheorie. Dieser „kinetische“ Atomismus wurde Mitte des 19. Jahrhunderts vom Clausius ausgearbeitet und kulminierte dann in der statistischen Partikelmechanik von Boltzmann, Maxwell und Gibbs. Chemische Reaktionskinetik zu Reaktionsgleichgewichten konnte damit phänomenologisch erklärt werden. Maxwell, Vater auch der Elektrodynamik, favorisierte ausdrücklich das Konzept von Atomen als „unveränderlichen homogenen harten vibrierenden glockenartigen Elementarkörpern“, die elektromagnetische Strahlung absorbieren und emittieren könnten.^[11,13]

Spekulationen über zwischenatomare Wechselwirkungen.

Ein „dynamischer“ Atomismus war ebenfalls seit dem 18. Jahrhundert entwickelt worden, um die zwischenatomaren Kräfte kausal zu erklären. Isaac Newton hatte die Atome als attraktive Zentren in Analogie zu Gravitationszentren angesehen, was der kroatische Gelehrte Ruder Bošković zu attraktiv-repulsiven Zentren (womöglich von elektrischer Art) ausbaute. Mit Voltas Erfindung der elektrischen Batterie von 1800 konnten viele Verbindungen bequem elektrolysiert werden, worauf Berzelius einen heteropolaren Bindungsmechanismus elektrisch-multipolarer Atome vorschlug. Faraday, der Vater der Elektrochemie, favorisierte 1844 den dynamischen Atomismus explizit zugunsten des mechanischen. H. von Helmholtz diskutierte in seiner einflussreichen Faraday-Vorlesung von 1881 in London das Problem des Zusammenhangs langreichweitiger Coulomb-Kräfte mit den kurzreich-

weitigen homöopolaren Bindungskräften zwischen irgendwie elektrisch-strukturierten Atomen.^[11–14]

Während des Jahrhunderts von Berzelius bis Bohr gingen alle Bindungsspekulationen vom Konzept einer *statischen*, womöglich elektrisch-magnetischen Anziehung aus. Bewegungen innerhalb der Atome wurden nur bei Austausch elektromagnetischer Strahlung, nicht bei chemischen Wechselwirkungen in Betracht gezogen. Dies Vorurteil hielt sich, wie die Bindungsmodelle von Stark (Abbildung 2), von Lewis und Kossel (Abbildungen 3 und 5) und die Aussage Slaters aus dem Jahre 1933 belegen, nämlich dass „der Mechanismus der [homöopolaren] Bindung darin besteht, dass [elektronische] Ladung zwischen den Kernen angehäuft und *elektrostatisch* von beiden Kernen angezogen wird, was die Bindung verursacht“.^[15] Die traditionelle Ansicht, dass Kovalenz ein rein elektrostatisches Phänomen ist und die inneratomare Elektronenkinematik keine verursachende Rolle spielt, überlebt in vielen Chemielehrbüchern und in Baders Theorie der „Atome in Molekülen“ (QAIM).^[16]

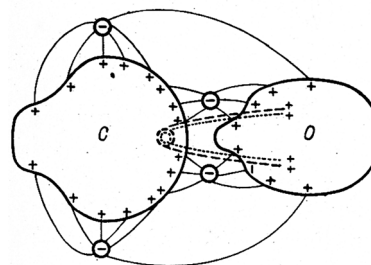


Abbildung 2. Starks recht spekulatives Modell der elektrostatischen Bindung im CO-Molekül (1915).^[17] Ähnlich komplexe Modelle wurden seit Berzelius (1815) wiederholt vorgeschlagen.

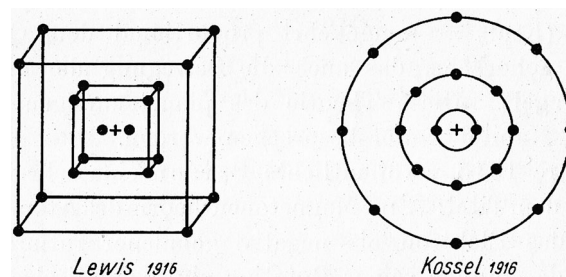


Abbildung 3. Kubische (links: Lewis)^[18] und kreis-/kugelförmige Modelle (rechts: Kossel)^[19] der atomaren Struktur (1916), die die chemischen und atom-spektroskopischen Hinweise auf stabile Schalen mit 2 oder 8 Elektronen berücksichtigen.



W. H. Eugen Schwarz erhielt an der Universität Hamburg ein Diplom in experimenteller physikalischer Chemie und an der Universität Frankfurt den Dr. phil. nat. Von 1976 bis 2002 war er Professor für Theoretische Chemie an der Universität Siegen. Er arbeitete über quantenchemische Theorien und ihre Anwendungen (Pseudopotentiale, relativistische Effekte usw.), über chemische Grundbegriffe (Bindung, Periodensystem) und über Geschichte und Philosophie der Chemie. Als Emeritus ist er am Zentrum für Theoretische Chemie der Tsinghua Universität in Peking tätig.

Spekulationen über den inneren Atombau. Faktisch war bis 1890 über die Atome nichts Detailliertes bekannt außer ihren gas/fluid/kinetischen Ausdehnungen und Massen, dem chemischen Verhalten und den UV/Vis-Spektren (beides vermutlich elektrisch determiniert, aber physikalisch noch völlig unerklärlich). 1891 hatte Stoney^[20] das Elektron als Baustein der Atome diskutiert und ihm seinen heutigen Namen gegeben. Ein Meilenstein bei der Aufklärung der Atomstruktur war 1897 Thomsons Nachweis von eben diesem

leichten Teilchen.^[21] Andere Physiker hatten auch Elektronen detektiert, aber wollten die Existenz so leichter subatomarer Teilchen nicht glauben. Im gleichen Jahr deutete Lorentz mit einem Modell schwingender Elektronen den Einfluss von Magnetfeldern auf atomare Spektrallinien, den sein ehemaliger Student Zeeman kürzlich beobachtet hatte.^[11–14]

Ein planetarisches Atommodell wurde in der ersten Dekade des neuen Jahrhunderts mehrfach erwähnt, so von Perrin in Frankreich, Nagaoka in Japan und Lodge und Nicholson in England. Aus elektrostatischen Gründen kann eine von negativen Elektronen umgebene positive Punktladung nicht stabil sein. Daher hatte Thomson ein „Rosinenkuchen-Modell“ vorgeschlagen, mit „negativ elektrifizierten Korpuskeln eingeschlossen in eine Kugel ausgedehnt-positiver Elektrifikation“.^[21] Aus elektrodynamischen Gründen müssten rotierende Elektronen Strahlung abgeben und laufend Energie verlieren. Daher schlossen mehrere Autoren bei stabilen Atomen auf ruhende, symmetrisch auf Kreisen oder Kugelschalen angeordnete Elektronen, mit bestimmten maximalen Besetzungszahlen (Abbildungen 3 und 4). Lewis spekulierte über „das kubische Atom“ und chemische Bindung durch Achterschalen-Auffüllung und interatomares „electron sharing“ (Abbildung 5).^[18] Trotzdem gibt es noch heute nur wenige Lehrbücher (etwa Lit. [53b,58]), die das (quantendynamische) „electron sharing“ als die wesentliche physikalische Ursache der Kovalenz korrekt herausarbeiten.

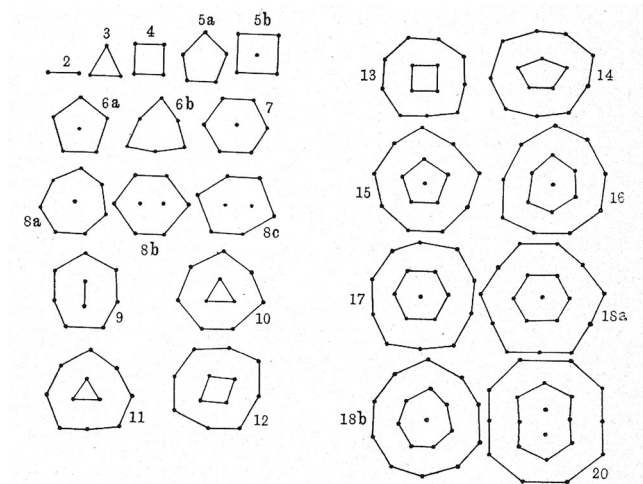


Abbildung 4. Klassische elektro- bzw. magnetostatische Modelle der atomaren Schalenstruktur für sich abstoßende Teilchen in einem anziehenden Potentialtopf, um die Jahrhundertwende: Übernommen von Thomson nach A. J. Mayers Experimentalmodell schwimmender Magneten von 1878.^[22]

Hinsichtlich der Atomgewichte vermutete der englische Arzt Prout um 1815 1) die Gleichheit aller Atome eines Elements und 2) dass sie aus H-Atom-Grundbausteinen bestehen. Die zweite Vermutung schien durch die genauen Atomgewichtsbestimmungen von Berzelius widerlegt zu werden. Allgemeinige Meinung wurde, dass die Massen $m(Z)$ aller Atome eines Elements Z gleich, aber in Einheiten von $m(H)$ nicht ganzzahlig sind. Verblüffend blieb allerdings,

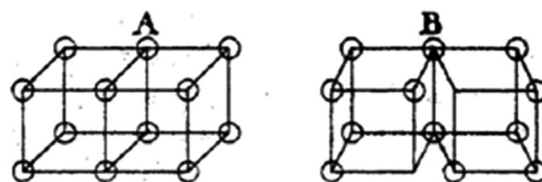


Abbildung 5. Lewis' Modell der Bildung einer Doppelbindung $A \leftarrow B$,^[18b] die das „electron sharing“ und die daraus folgende Paarbildung zeigt.

dass so viele $m(Z)$ -Werte fast ganzzahlig waren. Crookes mutmaßte 1884, dass zwar die einzelnen Atommassen ganzzahlig wären, dass aber „unsere Atomgewichte bloß Mittelwerte darstellen“ von dem, was später Isotope genannt wurde (die Bezeichnung wurde 1913 vom Chemiker Soddy eingeführt). Und 1901 berechnete Baron Rayleigh eine Wahrscheinlichkeit von unter 1% dafür, dass die Fast-Ganzzahligkeit physikalisch grundlos und rein zufällig wäre. Die Vermutungen von Prout, Crookes und Rayleigh wurden schließlich vom Physiker Aston bestätigt, der 1920 mit dem Massenspektrographen die Isotopie vieler Elemente nachwies.^[10–14]

2. Bohrs Weg zu einem neuen Atommodell

Als Atome unverständlich waren. Niels Henrik David Bohr wurde im Herbst 1885 in Kopenhagen geboren.^[23–26] Seine liberale Mutter geb. Adler entstammte einer wohlhabenden jüdischen Bankiersfamilie. Sein Vater wurde ein angesehener Physiologie-Professor und zusammen mit seinen zwei Söhnen ein früher aktiver Förderer des Fußballs in Dänemark. Niels errang am Gymnasium zumindest in den Wissenschaften exzellente Noten. An der Universität Kopenhagen belegte er Kurse in Physik, Mathematik, Astronomie, Chemie und Philosophie. Trotz seiner handwerklichen Geschicklichkeit fiel ihm der chemische Laborkurs nicht ganz leicht. Seit seiner Schulzeit war er sehr an neuen physikalischen Entdeckungen interessiert, an den Röntgenstrahlen (1895), der Radioaktivität (1896) und am Elektron (1897). Er studierte lange und schloss schließlich seine theoretische Diplom- (1909) und Doktorarbeiten (1911) über die kritische Weiterentwicklung der Elektronentheorie der Metalle von Drude und Lorentz ab. Er folgerte: „Es erscheint unmöglich, mit der [...klassischen] Elektronentheorie die magnetischen Eigenschaften“ zu erklären. Um mehr über neue Entwicklungen der Elektronentheorie zu lernen, bewarb er sich um ein einjähriges Postdoktoranden-Stipendium der Carlsberg Brauerei-Stiftung. Damit reiste er im Herbst 1911 zum Cavendish-Laboratorium in Cambridge unter Thomson, dem „Vater“ des Elektrons. Er besuchte Vorlesungen und Praktika, aber die wissenschaftliche Zusammenarbeit mit Professor Thomson entwickelte sich nicht zu seiner Zufriedenheit.

Die Existenz der Atome war inzwischen von Physikern wie Chemikern allgemein akzeptiert. Atome waren sogar teilbar: Sie bestanden aus einer unbekannten Anzahl leichter Elektronen und einer positiven Komponente unbekannter Masse, sie konnten sich unter α -, β - und γ -Abstrahlung radioaktiv verändern und elektromagnetische IR-, Vis-, UV-

und Röntgenstrahlung absorbieren und emittieren. Man hatte chemisch gleiche Substanzen mit unterschiedlichen Massezahlen gefunden. Verschiedene Atommodelle waren in der Diskussion,^[27,28] vor allem Thomsons.^[21,22] Zunächst vermutete Thomson die Gesamtmasse in den Elektronen mit vielen Tausenden pro Atom. Dann stellte sich heraus, dass die Elektronenzahl mit der Massenzahl vergleichbar ist,^[29] und Thomson entwickelte das „Rosinenkuchen-Modell“ mit Elektronenschalen (Abbildung 4). 1904 hatte der Japaner Nagaoka ein „Saturn-Modell“ mit Elektronenringen um einen kleinen schweren Kern vorgeschlagen.^[30] Diese physikalischen Modelle hätten das Periodensystem der chemischen Elemente erklären können, wenn sie denn die richtigen Besetzungszahlen der Schalen geliefert hätten. Chemische wie atomspektroskopische Befunde waren aber nicht reproduzierbar.

Die klassische Mechanik Newtons und Elektrodynamik Maxwells waren im makroskopischen Bereich extrem erfolgreich. Begriffliche Widersprüche zwischen beiden Theorien (etwa unbeschränkte gegenüber beschränkten Geschwindigkeiten) waren 1905 von Einstein im Alter von 26 Jahren mit der speziellen Relativitätstheorie aufgelöst worden. Wo mikroskopische und diskrete Phänomene nicht erklärt werden konnten, waren die meisten Physiker, speziell im Commonwealth, skeptisch gegenüber ad-hoc-Zusatzannahmen, die die klassische Kontinuumsphysik verletzen.^[23–27] Dagegen hatte Max Planck^[31] 1900–1901 einen diskreten Energieaustausch zwischen gequantelten Atomen und elektromagnetischem Feld eingeführt und damit die richtige Entropiefunktion für das „schwarze“ Strahlungsfeld erhalten. Im „Annus Mirabilis“ 1905 hatte Einstein^[32] das elektromagnetische Feld selbst gequantelt, um mit diesem „heuristischen“ Prinzip den beobachteten Photoeffekt zu erklären. Und 1910 erklärte der österreichische Habilitand Haas,^[33] warum die Größe aller Atome im Å-Bereich liegt, wie erstmalig 1865 von Loschmidt^[34] aus kinetischer Gastheorie und empirischen Gas-Daten für die „Luftmoleküle“ erschlossen. Haas hielt die Atomgröße für physikalisch fundamental. Nur unter Einschluss der Planckschen Konstante h konnte er eine Länge der richtigen Größenordnung aus den bekannten Naturkonstanten erhalten. Anfangs wurden allerdings seine Gedanken lächerlich gemacht.

Atomare Vermutungen und Fakten. Im Herbst 1911 traf Bohr auf Professor Rutherford aus Manchester, einem Zentrum der Radioaktivitätsforschung. Dort hatte 1908–1909 Rutherfords Assistent Hans Geiger mit dem jungen Studenten Ernest Marsden eine geringe 0.01 %ige Rückstreuerate von α -Teilchen an Schwermetallfolien (Pt, Au) beobachtet.^[35] Wie konnte so etwas bei einem Thomson-Atom aus leichten Elektronen passieren? 1911 lieferte Rutherford eine theoretisch fundierte Antwort.^[36] Mithilfe von Streu-Rechnungen zog er aus den Beobachtungen den Schluss, dass Atome einen positiven massiven Kern besitzen, der 10^5 -mal kleiner ist als das ganze Atom. Aber der Physiker-Gemeinschaft erschien das wenig aufregend, und Thomson glaubte es gar nicht.

Aus Geiger-Marsdens Streudaten ergaben sich auch die ersten Anhaltspunkte zur Größe der Kernladung Z . Rutherford schloss auf $Z \approx m(Z)/2$.^[36] Aus seiner Analyse der Röntgenstreuung schloss Barkla auf atomare Elektronen-

zahlen N ähnlicher Größe.^[29] Der wissenschaftlich interessierte holländische Anwalt van den Broek vermutete 1913, dass Kernladungszahl, Elektronenzahl und Elementnummer im Periodensystem gleich sind.^[37] Wahrscheinlich besaß das Wasserstoffatom nur ein Elektron. Alle diese Vermutungen waren aber in Diskussion.

Im Frühjahr 1912 übersiedelte Bohr nach Manchester, wo er wieder experimentell und theoretisch arbeitete.^[1,6,7] Von einem Chemie-Postdoktoranden bei Rutherford, seinem ungarischen Freund von Hevesy, lernte er viel über Radiochemie. Man wusste, dass α - und β -Strahlen aus $+2$ und -1 geladenen Teilchen bestehen. Bohr glaubte an das „Kern-Atom“ und interpretierte beide Strahlungen als Kern-Phänomene, während viele Kollegen die β -Strahlung dem elektronischen System zuordneten, das nach Bohrs Ansicht nur für die elektromagnetische Strahlung und die Chemie verantwortlich war. Bohr erkannte die „radioaktiven Verschiebungsgesetze“, die ein Jahr später von den Chemikern Fajans und Soddy veröffentlicht wurden.

Klassische Physik, empirisch quanten-korrigiert. Im Sommer 1912 fasste Bohr alle seine Kenntnisse zusammen und entwarf ein Atommodell eines den schweren Kern umkreisenden Elektrons. Das Modell sollte so weit wie möglich die beobachteten Fakten mit klassischer Mechanik und klassischer Elektrodynamik erklären. Um aber die beobachtete atomare Stabilität und die diskreten Spektren zu erhalten, die klassisch nicht herleitbar waren, fügte er zwei ad-hoc-Hypothesen hinzu. Er sandte sieben handschriftliche Blätter an Rutherford, die später „Rutherford Memorandum“ genannt wurden^[6,7,23–26] und das Exposé seines zukünftigen Manuskripts „Über den Aufbau der Atome und Moleküle“^[1] darstellten. Er bereitete sich auf ein großes Gemälde der subatomaren Struktur aller Materie vor. Sein Betreuer anerkannte seinen Elan, aber war doch etwas reserviert gegenüber den kühnen Visionen.

Elektronenschalen-Modelle wie etwa in den Abbildungen 3 (rechts) und 4 waren damals schon gängig. Im Gegensatz zu Thomsons Rosinenkuchen-Modell konnten Modelle mit einer zentral anziehenden Punktladung mechanisch nur durch eine Zentrifugalkraft rotierender Elektronenringe stabil gehalten werden. Für stabile Coulomb- (wie Gravitations-)Systeme verlangt der Virialsatz eine strikte Beziehung zwischen der (negativen) Gesamtenergie E und den (positiven) kinetischen und (negativen) potentiellen Komponenten E_{kin} und E_{pot} :

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}; E_{\text{kin}} = -E; E_{\text{pot}} = +2E. \quad (1)$$

Nun treten zwei Probleme auf, ein mechanisches und ein elektrodynamisches, die Bohr dann „korrigierte“.

1) Der Elektronenring-Radius des Atommodells hängt mit der Rotationsgeschwindigkeit zusammen und kann klassisch beliebige Werte annehmen, wie bei den Planetenbahnen. Um für eine gegebene Atomsorte immer den gleichen Radius zu erhalten, und zwar von Å-Größe, war eine „passende“ Quantelung nötig. In Anlehnung an Planck-Einsteins Vorschlag $E = h\nu_{\text{elmag}}$ für elektromagnetische Strahlung und die Oszillatorhypothese $E = nh\nu_{\text{osc}}$ mit $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}E$ setzte Bohr für das mechanische Atommodell $E_{\text{kin}} = (n/2)h\nu_{\text{orbit}}$ an ($n =$

Quantenzahl 1, 2, 3, ...; $\nu_{\text{orbit}} = \text{Rotationsfrequenz}$). Später benutzte er die äquivalente, aber leichter zu verallgemeinernde und elegantere Drehimpulsquantelung:

$$\ell = (n/2\pi) \cdot h = n\hbar. \quad (2)$$



Abbildung 6. Bohr (Rutherford Memorandum 1912) über die Instabilität der Atome nach der klassischen Physik: ein umlaufendes Elektron stürzt auf einer Spirale in den Kern.

Die Quantelungsvorschrift (2) hatte im gleichen Jahr (1912) auch Nicholson in sein planetares Atommodell eingeführt,^[38] allerdings zusammen mit weiteren, unproduktiven Hypothesen.^[3,6,7,39]

2) Eine rotierende Ladung strahlt gemäß der klassischen Elektrodynamik Energie ab und würde innerhalb von Nanosekunden in den Kern stürzen (Abbildung 6). Die nichtklassische Drehimpuls-Quantelung garantierte die Stabilität der Atomstruktur. Zusätzlich postulierte Bohr, dass die Elektronen nicht nach der klassischen Theorie abstrahlen – weder kontinuierliche Strahlung während des Übergangs

zwischen den stationären Bahnen, noch den Frequenzen der Anfangs- oder End-Bahnen oder ihren Deformations-schwingungen entsprechende diskrete Strahlung, wie damals vermutet wurde. Vielmehr sollte die Abstrahlung gemäß dem empirischen Rydberg-Ritzschen Kombinationsprinzip von 1888 und 1908 und den Planck-Einstein-Formeln von 1901 und 1905 erfolgen:

$$E_{\text{Anfangsbahn}} - E_{\text{Endbahn}} = E_{\text{rad}} = h\nu_{\text{rad}}. \quad (3)$$

Seit seiner Dissertation 1911 war Bohr die Unzulänglichkeit der klassischen Physik im Bereich der Atome und der Metalle klar geworden. Allgemein bekannt waren auch Plancks nichtklassische Erklärung der Wärmestrahlung (1901)^[31] und Einsteins nichtklassische Erklärung des Photoeffekts (1905)^[32] wie die Quantelung der mechanischen Molekülschwingungen (1907).^[40] Letzteres erklärte das kürzlich beobachtete Verschwinden der spezifischen Wärme der Festkörper am absoluten Nullpunkt. 1911 hatte der holländische Physikochemiker Peter Debye dafür das genaue T^3 -Gesetz aus der Quantenhypothese abgeleitet. Obwohl Rutherford der Spekulation und dem ausschweifend-detaillierten „deutschen“ Stil Bohrs abgeneigt war, half er bei der Verbesserung und Veröffentlichung der dreiteiligen Publikation.^[1a] Thomson und andere britische Atomphysiker waren aber Bohrs Ideen gegenüber sehr zurückhaltend.^[6,7]

Exakte Theorie der Eielektronatome. In Teil I der Trilogie^[1a] behandelte Bohr das H-Atom und dessen genau bekannte Spektren. Sein gequanteltes Modell eines ein schweres p^+ umkreisenden e^- reproduzierte die Balmer- (schweizer Studienrat, 1885) und Paschen-Serien (1908) und sagte die Lyman- (allerdings schon 1906 veröffentlicht), Brackett- (1922) und Pfund-Serien (1924) mit experimenteller Genauigkeit voraus. Bohr konnte auch erklären, warum die Balmer-Serie in Laborexperimenten um $n = 12$ herum abbrach: Die

Radien der angeregten Atome wurden zu groß (im μm -Bereich), um bei den verwendeten Drücken von einigen Torr ungestört zu überleben. Insbesondere erkannte er die leicht abweichenden „Wasserstoff-Spektren“ des Astronomen Pickering (1897) und des Physikers Fowler (1910) als Spektren des He^+ .^[1b] Mit beeindruckender Genauigkeit deutete er den Faktor der Wellenlängenunterschiede ($f_{\text{exp}} = 1.00040$) als Verhältnis der Massen von Elektron (m_e) und Wasserstoff- (M_H) und Helium-Kernen (M_{He}):

$$f_{\text{theo}} = 1 + m_e(M_{\text{He}} - M_H)/(M_{\text{He}} \cdot M_H) = 1.00041. \quad (4)$$

Weiterhin konnte Bohr mit experimenteller Genauigkeit den Wert der spektroskopischen Rydberg-Konstanten aus den Naturkonstanten e , m_e , h , c und ϵ_0 ableiten. Das Echo aus der Physiker-Gemeinschaft war geteilt, von „reiner Unsinn“ über „vielleicht ein Körnchen Wahrheit“ bis „brillant“. Der deutsche Physiker Sommerfeld war so beeindruckt, dass er bald Bohrs Kreismodell auf Ellipsenbahnen erweiterte (Abbildung 7). Damit konnte Sommerfeld verschiedene Drehimpulse zu gleicher Hauptquantenzahl realisieren. Die relativistische Verallgemeinerung lieferte sogar die spektroskopische Feinstrukturaufspaltung.

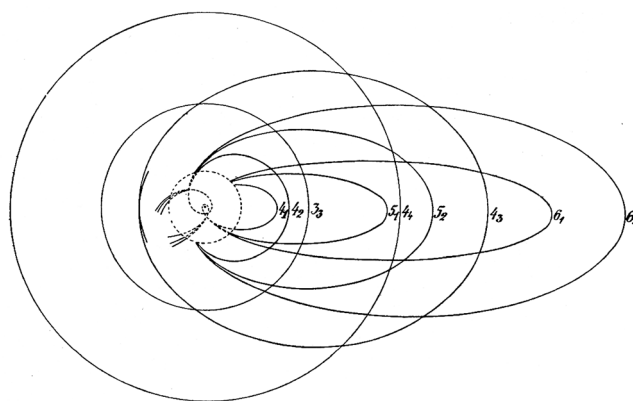


Abbildung 7. Sommerfelds spektroskopische Elektronenbahnen des Kalium-Atoms (4, bis 6₂ entsprechen in heutiger Nomenklatur 4s bis 6p) aus Bohrs Nobel-Vortrag 1922.^[41]

Erfolge und Misserfolge bei Mehrelektronen-Atomen. Im zweiten Teil der Trilogie^[1a] diskutierte Bohr Mehrelektronenatome. Da das Pauli-Prinzip (1925) noch nicht bekannt war, konnte man keine verlässlichen Angaben über die Bahn-Besetzungszahlen machen. Empirische chemische und spektroskopische Hinweise allein waren für Bohr unzureichend. In heutiger Nomenklatur nahm Bohr folgende Konfigurationen an: H $1s^1$, He $1s^2$, Li $1s^2 2s^1$, Be $1s^2 2s^2$, aber bei den folgenden Elementen lag er völlig daneben: B $1s^2 2s^3$, C $1s^2 2s^4$, N $1s^4 2s^3$, O $1s^4 2s^2 3s^2$, F $1s^4 2s^4 3s^1$, Ne $1s^8 2s^2$ etc. Bohr verbesserte seine Vermutungen im Laufe der Jahre, aber die Edelgas-konfigurationen des Jahres 1921 (bis zum Element Uuo = $_{118}\text{E}$) waren immer noch falsch (Abbildung 8).^[42]

Andererseits war Bohr 1922 der erste, der einen Block von 5f-Elementen homolog zu den 4f-Lanthanoiden voraus-sagte (siehe unten, Abbildung 12), ein viertel Jahrhundert vor

Element	Atom- nummer	Anzahl der Elektronen in den n_k Bahnen																				
		1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁	3 ₂	3 ₃	4 ₁	4 ₂	4 ₃	4 ₄	5 ₁	5 ₂	5 ₃	5 ₄	5 ₅	6 ₁	6 ₂	6 ₃	6 ₄	6 ₅	6 ₆
Helium .	2	2																				
Neon . .	10	2	4	4																		
Argon .	18	2	4	4	4	4	-															
Krypton	36	2	4	4	6	6	6	4	4	-												
Xenon .	54	2	4	4	6	6	6	6	6	6	-	4	4	-	-	-						
Niton . .	86	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	-	-	4	4	-	-	-	-
?	118	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	8	8	8	8	-	6	6	6	-	-	-

Abbildung 8. Bohrs (1921 noch unrichtige) Elektronenkonfigurationen der Edelgasatome bis zum „Niton“ (=Radon) und E118.^[42] n_k -Bahnen entsprechen den $n_{l=k-1}$ -Orbitalen (oder den $n_{l=k-1/2}$ -Spinoren), etwa 4₁, 4₂, 4₃, 4₄ den heutigen 4s, 4p, 4d, 4f.

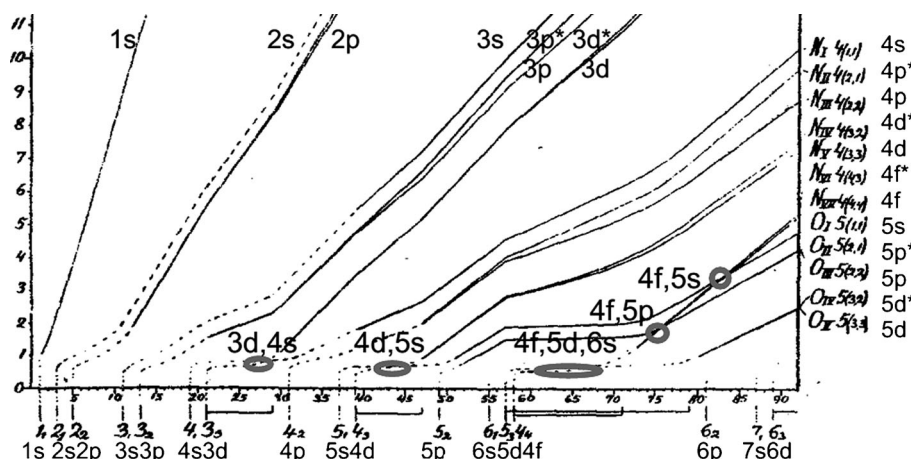


Abbildung 9. Bohrs Bahnenergien ε neutraler Atome (aufgetragen als $\gamma = \sqrt{IE}$, IE = Bahn-Ionisierungs-Energie in Rydberg = 13.6 eV; fest gebundene Bahnen haben hohe γ -Werte) über der Kernladung $Z=1$ bis 92 (1923).^[43] Oben, unten und rechts wurden die modernen Orbital-Symbole 1s, 2s, 2p ... 4s, 4p* (=4p_{1/2}), 4p (=4p_{3/2}) ... hinzugefügt, die Bohrs Bahn-Symbolen 1₁, 2₁, 2₂ ... N₁ 4_(1,1), N₁₁ 4_(2,1), N₁₁₁ 4_(2,2) etc. entsprechen. Die Reihenfolge der Bahn-Energien, wenn eine Bahn in der Elementreihe erstmalig besetzt wird, hat Bohr an der Unterkante korrekt angegeben. Zum Beispiel gibt er für den Anfang der 6. Periode, Cs, Ba, La, Ce ($Z=55, 56, 57, 58$) korrekt die Besetzungsreihenfolge $6s < 5d < 4f$ an (während in Chemiebüchern traditionell $6s < 4f < 5d$ propagiert wird), während bei den späteren Lanthanoiden und den 5d-Übergangsmetallen die korrekte Energie-Reihenfolge $4f < 5d < 6s$ abgelesen werden kann (gegenüber der traditionellen Lehrbuch-Reihung $6s < 4f < 5d$). Überkreuzungen der Kurven (hier durch fette Kreise oder Ellipsen markiert) zeigen die Umkehr der Orbit(al)-Energier Reihenfolgen an. Da Bohr sich in einigen Fällen nicht sicher über die genauen Z -Werte der Überkreuzungen war, punktierte er einige Kurven-Anfänge.

Seaborg. Bezüglich der Übergangsmetalle betonte Bohr schon 1923, dass in der n . Periode die $(n-1)d$ -Schalen fester gebunden sind als das bei den neutralen Atomen lockerste ns -Elektron. Aus den Vis-, UV- und Röntgenspektren der Elemente leitete er die Bahnenergien der neutralen Atome ab und trug sie über den Kernladungen Z auf (Abbildung 9). Seine Schlussfolgerungen kommen der Realität näher als viele heutige Lehrbuchdarstellungen. Er war sich noch nicht sicher, bei welchen Z -Werten die $(n-1)d$ - bzw. $(n-2)f$ -Niveaus energetisch unter die ns -Niveaus fallen; daher punktierte er die Energiekurven koinzidierend in den entsprechenden Z -Bereichen der d- und f-Blöcke.^[42,43]

Eine genäherte Beziehung zwischen den Wellenlängen λ_K der charakteristischen K_α - und K_β -Röntgenemissionen und den Atomgewichten A war früher rein empirisch gefunden worden: $1/\sqrt{\lambda_K} \sim A$. Mehrere Röntgen-Physiker hatten vorgeschlagen, die chemischen A -Werte gemäß den gemessenen Wellenlängen oder Absorptionkoeffizienten zu „korrigieren“. Zum Beispiel ist $A_{(27)Co} = 58.9$, $A_{(28)Ni} = 58.7$ und $A_{(29)Cu} = 63.55$. Der Nickel-Wert sollte um etwa $2\frac{1}{2}$ Einheiten erhöht werden und würde dann zwischen den Werten für Co und Cu liegen.^[29] Eine grundlegende Entdeckung und die Voraussetzung für die obigen Bahnenergie-Reihenfolgen wurde die Deutung der Röntgenemissionen als verursacht durch Elektronensprünge von der 2. und 3. Bohrschen Bahn auf die 1. Damit konnten die Kernladungszahlen Z der Elemente erstmalig eindeutig und genau festgelegt werden. 1913–1914 hatte der junge englische Physiker Moseley die charakteristischen Röntgenlinien „aller“ Elemente (von Al bis Au) in Rutherfords Laboratorium in Manchester (und später in Oxford) gemessen und mithilfe des Bohrschen Atommodells Z nach Gleichung (5) bestimmt (Abbildung 10).^[44]

Die Konstante ζ berücksichtigt die Kernabschirmung durch die anderen Elektronen. Die chemisch bekannte Reihenfolge

$$Z - \zeta = \text{const} \cdot \sqrt{\nu_{K\alpha}}. \quad (5)$$

Die Konstante ζ berücksichtigt die Kernabschirmung durch die anderen Elektronen. Die chemisch bekannte Reihenfolge

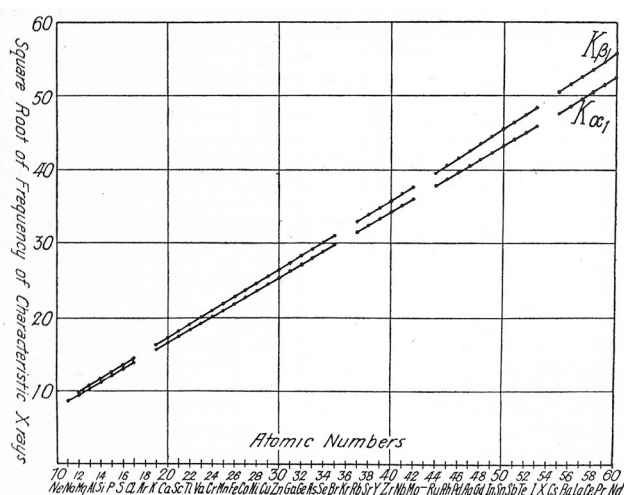


Abbildung 10. Moseley-Bohrsches Gesetz (5) für Kernladung Z und K_{α} -Röntgenfrequenz $\nu_{K\alpha}$ (ζ ist die Konstante der Kernabschirmung durch die anderen Elektronen): es erlaubt die experimentelle Bestimmung der Elementnummern im Periodensystem.^[44]

der Elemente Fe, Co, Ni, Cu war damit eindeutig durch die physikalische Kernladung festgelegt, nicht mehr ungefähr durch die Atomgewichte. Insbesondere konnte die Reihenfolge der Lanthanoide physikalisch bestimmt werden. Alles zusammen lieferte die Grundlagen für eine zukünftige physikalische Erklärung des Periodensystems.

Moleküle sind ein echtes Problem. Teil III der Trilogie^[1a] war der chemischen Bindung gewidmet. Bohr konstruierte Bindungen durch „Lewis-Paarung“ atomarer Valenzelektronen, die auf Ringbahnen um die interatomare Achse gequantelt rotieren. Seine Ideen zu einer Theorie chemischer Materie hatte er schon 1912 im „Rutherford Memorandum“

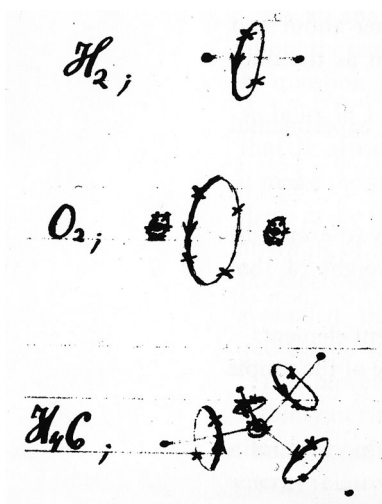


Abbildung 11. Bohrs Modelle für einige Moleküle im „Rutherford Memorandum“ von 1912 mit chemischen Einfachbindungen in H_2 und CH_4 und einer Doppelbindung im O_2 : Winkelkorrelierte Elektronenpaare rotieren mit Elektronen-Drehimpuls \hbar , wie in den Atomen, um die H-H- bzw. C-H-Achsen, ein Elektronenquartett um die O-O-Achse, je auf Ebenen zwischen den Atomrümpfen H^+ , $C(1s^2)^{4+}$ bzw. $O(1s^2)^{2+}$.

skizziert (Abbildung 11). Er entwarf klassisch-mechanische Molekülmodelle, in denen der Grundzustand durch Kräfte-Gleichgewicht (Gesamtenergie-Minimum) unter der ad-hoc-Nebenbedingung eines gequantelten elektronischen Drehimpulses festgelegt wurde. Einfachbindungen wurden durch rotierende Elektronenpaare in der die Bindung schneidenden Mittelebene dargestellt (Abbildung 11: H-H-Bindung im H_2 , vier C-H-Bindungen im CH_4), die Doppelbindung im O_2 durch ein rotierendes Elektronenquartett (und je sechs Elektronen in jeder O-1s-Rumpfschale). Das Wassermolekül wurde als linear angenommen, H-O-H. Bohr hatte beim Ozonmolekül ein Gefühl von „Strukturresonanz“: Er stellte O_3 (ebenfalls linear) durch zwei elektronische Modelle dar.

Von den im „Memorandum“ skizzierten Molekülen wurde in der Trilogie nur das H_2 explizit behandelt. Bohr erhielt für die Bindungslänge $R = 58$ pm (richtig 74 pm) und für die Dissoziationsenergie $D = 2.7$ eV (richtig 4.75 eV, ohne Nullpunktkorrektur). Die Moleküle HHe und He_2 wurden korrekt als instabil erhalten, aber das instabile H_3 wurde stabil und das stabile H_3^+ als instabil vorausgesagt. Da die theoretischen Werte für H_2 zumindest größenordnungsmäßig stimmten, musste ein Körnchen Wahrheit in Bohrs Vereinigung von klassischer Dynamik mit „willkürlicher“ Drehimpulsquantelung stecken. Aber die Genauigkeit beim kleinsten Zweielektronenmolekül war weit entfernt von der Akkuratess bei den Einelektronenatomen H und He^+ . Einige Jahre später wandte der junge Pauli das Sommerfeldsche Konzept der dreidimensionalen Wirkungsquantelung auf das stabile Einelektronenmolekül H_2^+ an, wieder mit Drehimpuls (statt einer linearen Bewegung auf der Kern-Kern-Achse mit $\ell_z = 0\hbar$). Er erhielt H_2^+ metastabil mit einer Zerfallsenergie von $D = +6\frac{1}{2}$ eV bei $R = 293$ pm (richtig: $D = -2.8$ eV, $R = 106$ pm).^[45] Bohrs und Sommerfelds Modelle waren für Moleküle ganz unzureichend.

Das Periodensystem der Elemente.^[6,8,42] Um die Eigenschaften der chemischen Elemente auf die Konfigurationen von Mehrelektronenatomen zurückzuführen, griff Bohr auf empirische Fakten und Beziehungen insbesondere auch aus der Chemie zurück. Er ersetzte die „klassisch-mechanischen“ Schalen-Besetzungszahlen von etwa 2, 7 und 10, ± 2 (siehe Abbildung 4), wie auch seine eigenen Vermutungen (siehe z. B. Abbildung 8) durch die empirische, auf den deutschen Chemiker Abegg (1904)^[46] zurückgehende Oktett-Regel. Unter der damaligen Vielzahl von graphischen Darstellungen des Periodensystems^[47] wählte Bohr ein „langes“ Schema mit Platz für die f-Elemente aus, um die chemischen Zusammenhänge zwischen den s-, p-, d- und f-Blöcken aufzuzeigen (Abbildung 12). Tafeln dieses Typs hatten der englische Chemiker Bayley 1882 und dann der Dänische Chemiker Thomsen 1895 empfohlen. Bemerkenswert korrekt ließ Bohr die 4f-Gruppe mit Ce beginnen, dem ersten Element mit echter 4f-Valenz-Beteiligung, und schlug erstmalig eine 5f-Gruppe vor (aber erst nach den Uran). Sein Periodensystem endete mit dem Element 118, und er spekulierte über die noch unbekannten schweren Kerne. E118 (früher Eka-Radon, derzeit Ununoctium genannt), das bisher schwerste bekannte Element, bildet bei Raumtemperatur wahrscheinlich einen nicht-edlen, festen Stoff, von dem vor einigen Jahren einige Atome synthetisiert worden sind.^[48]



wird ein 5f-Block in einer 7. Periode gezeigt.^[42]

3. Frühe und späte Einsichten

Die alten Quantenkonzepte.^[6,7] Die Grundlegung der klassischen Physik wurde in den Dekaden von 1860 bis 1890 mit Maxwells Elektrodynamik und Boltzmanns statistischer Thermodynamik abgeschlossen. Aber zur gleichen Zeit lieferten physikalische Spektroskopie und Molekülchemie eine große Menge Daten aus der Mikrowelt, die sich der Erklärung durch die klassische Theorie entzogen. Einige der führenden Naturwissenschaftler wie der österreichische Physiker Mach, der böhmische Chemiker Wald, der deutsche Chemiker Kolbe, der deutsche Physikochemiker Ostwald und der englische Chemiker Brodie lehnten den physikalischen Atomismus als spekulativ und anti-positivistisch ab. Viele führende Physiker, besonders in England, setzten weiter auf die volle Anwendung der klassischen Physik in der Mikrowelt.

Die deutschsprachigen Physiker Planck, Einstein und Haas konnten etliche mikrophysikalische Phänomene mittels „künstlicher“ Quantenkonzepte rationalisieren. Viele Kollegen waren wenig beeindruckt oder gar ablehnend gegenüber solchen ad-hoc-Postulaten. In der Tat erwiesen sich etliche damalige Spekulationen als fruchtlos. Im Nachhinein erscheinen Bohrs Gedanken in zweierlei Hinsicht außergewöhnlich. Bohr spürte, welche Konzepte der klassischen Kontinuumsphysik beibehalten werden konnten. Zwar war er von Natur aus ein theoretischer Physiker, aber erfahren in experimenteller Physik und Chemie. Zu berühmten Chemikern wie Bjerrum, Brønsted und von Hevesy hielt er lebenslang engen Kontakt.

Während seines fruchtbaren Aufenthalts in der Rutherford-Gruppe im Sommer 1912 kam Bohr die Idee, die stationäre Bahnbewegung wie auch die elektromagnetische Abstrahlung der Atom-Elektronen zu quanteln. Er fasste den

ehrgeliebigen Plan, alle Atome und Moleküle zu erklären. Er war überzeugt, dass die klassische Physik in der Mikrowelt unzureichend war und man nach etwas noch Unbekanntem suchen musste. Der Erfolg seiner zwei Postulate, die Genauigkeit bei der Herleitung der Rydberg-Konstanten und der Spektren von H und He^+ sowie die Bedeutsamkeit semiempirischer Interpretationen der Röntgenspektren aller Elemente, der atomaren Bahniveau-Schemata, der Aufspaltung atomarer Spektrallinien durch Felder usw. beeindruckte einige Kollegen.

Allerdings hatte Bohr etwas Glück mit „Fehlerkompensationen“ gehabt. Statt die Elektronenbewegung im dreidimensionalen Raum zu quanteln, wie es anschließend Sommerfeld tat (mit den drei Haupt-, Drehimpuls- und Richtungs-Quantenzahlen), quantelte Bohr nur die eine Drehbewegung auf dem Kreis. Damit entging ihm ein Teil der quantenkinetischen Nullpunktenergie, wie erst viel später vor dem Hintergrund der Heisenbergschen Unschärfebeziehung für alle drei Raumrichtungen klar wurde. Auf der anderen Seite setzte Bohr als kleinsten Drehimpuls $1\hbar$ statt $0\hbar$ an. Beide Fehler kompensieren sich bei H-ähnlichen Atomen exakt, nicht aber in anderen Fällen. Daher erwies sich Bohrs Modell bei Mehrelektronenatomen und bei Molekülen als unbefriedigend.

Den meisten Chemikern erschienen Bohrs Herleitungen zu schwierig, zu unkonventionell oder einfach unakzeptabel. Bohrs flache Elektronenbahn im H-Atom widersprach z.B. Daltons Modell sphärischer Atome. Sommerfeld publizierte dreidimensionale Mehrelektronen-Atommodelle ab 1918, Bohr ab 1921, Kollegen folgten.^[39,49] Reale Modelle aus Draht wurden verschiedentlich abgebildet.^[5,6] Planetenmodelle bestimmten das Bild des Atoms seither in der Öffentlichkeit. Nachdem Bohr 1922 den Nobelpreis erhalten hatte, drang seine Atomtheorie in die Chemiebücher ein, aber da war ihre Unzulänglichkeit schon offenbar. Physiker suchten nach radikaleren Lösungen. Nach der Erfindung der neuen Quantenmechanik verschwanden Bahnmodelle bei den Physikern. Der Chemikergemeinschaft gelang es nicht, alle qualitativen chemie-relevanten Einsichten Bohrs aufzunehmen.

Das Periodensystem.^[8] Die ersten Schritte zur physikalische Begründung des Periodensystems der Elemente und weiterer chemischer Konzepte durch Bohr und Kollegen erfolgten während der Dekade nach der Trilogie auf eklektischer, theoretisch-empirischer Basis. Bohr-Moseleys Gesetz lieferte eindeutige Kernladungszahlen für alle Elemente. Sommerfelds Weiterentwicklung des Bohrschen Atommodells durch dreidimensionale Wirkungsquantelung, die Entdeckung des Spins und des Pauli-Prinzips erlaubten eine zuverlässige Identifizierung der atomaren Rumpf- und Valenz-Schalen mit den maximalen Besetzungszahlen 2, 8, 18 und 32. Bohr und Pauli erfanden das „Aufbau-Prinzip“. Die Reihenfolge und Variation der atomaren Orbit(al)energien als Funktion der Elementnummern konnten aus den empirischen spektroskopischen Daten abgeleitet werden (Abbildung 9).

Seit den frühen 1920er Jahren war die Reihenfolge der Orbit(al)energien der inneren Atom­schalen bekannt:

$$1s \ll 2s < 2p \ll 3s < 3p < \mathbf{3d} \ll 4s < 4p < 4d < 4f \ll 5s \dots \quad (6)$$

Bei den Valenzschalen ist die Reihenfolge aber anders.^[50] Das empirisch deduzierte und später theoretisch bestätigte Paradigma für alle d- und p-Block-Elemente ist für das Beispiel der 4. Periode

$$\dots 3p \ll 3d < 4s < 4p \ll \dots \quad (7)$$

Die starke Kernabschirmung der Valenzschalen bei den ersten Elementen einer Periode destabilisiert besonders die d- und f-Bahnen bei den Gruppen 2 und 1. Für Ca^+ als Paradigma für die Gruppe 2 der Erdalkalimetalle ist

$$\dots 3p \ll 4s < 3d < 4p < 5s, \quad (8)$$

und für K als Paradigma für die Gruppe 1 der Alkalimetalle ist

$$\dots 3p \ll 4s < 4p < 5s < 3d. \quad (9)$$

Die Spektren der Alkalimetallatome waren die ersten nach denen der H-ähnlichen Ionen, die verstanden und interpretiert wurden. Das Hauptproblem mit Bohrs Modell war, dass es bei keinem Mehrelektronenatom verlässliche Zahlenwerte für die Bahnenergien lieferte. Das Modell arbeitete nur auf qualitativem Niveau, d. h., es konnte benutzt werden, um aus einfach strukturierten experimentellen Atomspektren zuverlässige Bahnenergien abzuleiten. Bemerkenswerterweise fand nur die energetische Reihenfolge (8) der Erdalkalimetall-Valenzschalen Eingang in die Chemielehrbücher und wurde dort auf alle Atome „verallgemeinert“, da sie eine scheinbar einfache (wenn auch unkorrekte) „physikalische Erklärung“ des Periodensystems lieferte. Seitdem müssen Chemiestudenten im Widerspruch zum Aufbauprinzip lernen, dass Übergangsmetallverbindungen der n . Periode eine leere, kaum valenzaktive ns -Schale energetisch unter der teilweise besetzten $(n-1)d$ -Valenzschale haben, und die Valenzen der Hauptgruppenelemente auf den aktiven Atomorbitalen ns unter und np über einer abgeschlossenen $(n-1)d^{10}$ -Rumpfschale dazwischen beruhen. Bohr hatte schon früh erkannt, dass sich die Einelektronen-Energieniveau-Reihenfolge längs der Serie der Elementgruppen ändert. In seinem Nobelvortrag 1922 war er sich noch nicht sicher, zwischen welchen Elementgruppen die Umkehr der ns -($n-1$) d -Reihenfolge passiert (Abbildung 9). Die Valenzelektronenspektren der Übergangsmetallatome waren zu komplex, sie konnten erst nach der Erfindung der neuen Quantenmechanik ab Ende der 1920er Jahre verstanden werden.

Die chemische Bindung. Bohrs Hoffnung, Moleküle zu verstehen, blieb unerfüllt, da für die chemische Bindung wesentliche Prinzipien in der „alten Quantentheorie“ fehlten. Wir wissen heute,^[51] dass drei physikalische Mechanismen die Valenzelektronenenergie von Atomgruppen absenken können: 1) ein Anstieg der effektiven Kern-Elektron-Anziehung bei polaren Bindungen, 2) eine Abschwächung der Elektron-Elektron-Abstoßung bei Korrelations- und Dispersionsbindungen und 3) eine Erniedrigung des elektronischen kinetischen Nullpunktdrucks bei homöopolaren Bindungen. Der dritte Mechanismus hängt mit der quantenmechanischen

Unschärfebeziehung zusammen, die erst 1927 von Heisenberg formuliert wurde, als er im damaligen Mekka der theoretischen Physik bei Bohr in Kopenhagen arbeitete. In Mehrelektronenmolekülen ist weiterhin das Pauli-Verbot wesentlich, das 1925 formuliert wurde. Dementsprechend wurde auch erst 1927 eine zuverlässige numerische Behandlung chemischer Bindungen möglich, nämlich mit der neuen Wellenmechanik beim H_2 durch Heitler und London und beim H_2^+ durch Burrau. Ein physikalisches Verständnis und fundierte anschauliche Deutungen der numerischen Bindungsphänomene wurden aber erst 35 Jahre später durch Ruedenberg^[52] auf den Weg gebracht, als er die Abschwächung des quantenkinetischen Nullpunktdrucks durch „Lewis Sharing“ von Elektronen zwischen Atomen herausarbeitete. Umfassende Erweiterungen dieser Einsicht haben Kutzelnigg^[53] und andere geliefert, siehe die Zitate in Lit. [52c].

Die alte Quantentheorie war anscheinend mit der chemischen Bindung überfordert. Bohrs elektronische Drehimpulsquantelung mit einem Mindestwert von $\ell_z = 1\hbar$ lieferte für die kinetische Energie seines H_2 -Modells $E_{\text{kin}} = \hbar^2/m_e r^2$ (r ist der Radius der Bahn in der H_2 -Mittlebene, siehe Abbildung 11 oben). Da zwei getrennte H-Atome den gleichen Ausdruck liefern, beruht eine Bindung in Bohrs Modell nur auf dem Anstieg der Kernanziehung durch Elektronen im Mittelbereich zwischen den Kernen. Diese Pseudoerklärung findet sich 20 Jahre später bei Slater^[15] und dann in den meisten Chemiebüchern wie in der Wikipedia wieder: „Grundlage der Bindung sind elektrostatische Wechselwirkungen der Elektronen“,^[54] kinetische Energieeffekte werden negiert.

Einen verblüffenden Aspekt des Bohrschen Modells hat Herschbach in neuerer Zeit enthüllt.^[55] Bohrs Ausdruck für die kinetische Elektronenenergie in seinem H_2 -Modell ist identisch mit dem wellenmechanischen Operator im Grenzfalle ∞ hoher Raum-Dimension. Eine einfache quantenmechanische Störungsrechnung für den realen Fall von 3 Dimensionen liefert realistische Potentialkurven für Mehrelektronenmoleküle.

Wissenschaftsphilosophische und -historische Anmerkungen. Im späten 19. Jahrhundert hatte die experimentelle Atomspektroskopie ein hohes Niveau an Zuverlässigkeit und Genauigkeit erreicht, aber die akkuraten Ergebnisse landeten auf einem Datenfriedhof, da es noch keine allgemeine Theorie für ihre Interpretation, Zusammenfassung und Nutzenanwendung gab. Die überraschend genauen Ergebnisse von Bohrs Modell für die Einelektronenspektren von H und He^+ und den Wert der Rydberg-Konstanten sowie die diversen semiempirischen Analysen von effektiven Einelektronenenergien unterlegten einer großen Menge physikalischen Beobachtungsmaterials eine Bedeutung. Auch für die Chemie fruchtbare Schlussfolgerungen wurden möglich, so wie die eindeutige Reihung der Elemente und die ersten Schritte zur physikalischen Begründung der chemischen Periodizität. Bohrs Arbeiten sind ein exzellentes Beispiel für die drei Punkte, die die Bedeutung einer neuen Theorie ausmachen: die theoretische Reproduktion vorliegender Beobachtungsdaten, die Voraussage neuer Tatsachen und die Bereitstellung von Erklärungsschemata für das qualitative Verständnis von beiden.

Jede Naturwissenschaft basiert auf experimentellen Fakten, aber lebt von der Symbiose mit den passenden theoretischen Konzepten. Wenn Experimentalwissenschaftler die täglich ganz unbewusst benutzten Konzepte und theoriebasierten Instrumente reflektieren, realisieren sie, dass ihr Geschäft keine „reine“ Experimentalwissenschaft ist. Die sogenannten „experimentellen“ Molekülstrukturen z. B. stammen aus den mit XRD- und NMR-Geräten verknüpften Rechnern mit Programmen. Experimentelle Ergebnisse sind „theorieverseucht“. Umgekehrt beschränken sich Vertreter der „grundlegenden physikalischen Wissenschaften“ oft auf strukturell einfache Ausschnitte der Natur und glauben dann, komplexere Gegenstandsbereiche wie etwa die Chemie könnten ohne Weiteres auf Physik „reduziert“ werden. Physiker wie Sommerfeld oder Dirac hofften, Chemie könnte ein Zweig der angewandten Physik werden.^[60] Der junge enthusiastische Bohr entwarf 1912 ein entsprechendes großes physikalisches Projekt, trotz seiner eigenen Erfahrungen mit der Chemie und seiner engen Kontakte zu erfahrenen Chemikern.

Bohrs Arbeiten sind auch ein hervorragendes Beispiel für den Nutzen, in kritischen Fällen „alles was geht“ auszuprobieren, allerdings unter den strikten Beschränkungen durch die Tatsachen. Der Erfolg von klassischer Mechanik, Elektrodynamik und Thermodynamik war so überzeugend gewesen, dass zu Beginn des 20. Jahrhunderts viele Physiker überzeugt waren, die Extrapolation der makroskopisch erfolgreichen Theorien in den Mikrokosmos müsste ohne weitere Zusätze ebenfalls erfolgreich sein. Das andere Extrem wäre die wissenschaftliche Revolution gewesen, wie in der Physik im 17. Jahrhundert durch Galilei und Newton oder in der Chemie am Ende des 18. Jahrhunderts durch Lavoisier. Bohr entschied sich für einen Mittelweg und „korrigierte“ die klassische Physik in einer sehr pragmatischen und eklektischen Weise, wie es eher in der Chemie als der Physik üblich ist. Er war sehr erfolgreich, aber nur in einem beschränkten Bereich. Seine Teilerfolge überzeugten schließlich die Physikergemeinschaft, aber es war dann auch schon klar geworden, dass radikalere Änderungen der klassischen Theorie nötig waren. Nach einem Dutzend Jahren wurde Bohrs Modell in der Physik durch die Wellenmechanik weggespült, unterstützend begleitet von Bohrs Diskussionszirkel in Kopenhagen.

Bohr hatte in der Chemikergemeinschaft eine geringere Resonanz als in der Physik. Die Konsequenzen des Bohr-Moseleyschen Gesetzes wurden gern angenommen. Bohrs Voraussage eines 5f-Blocks in der 7. Reihe des Periodensystems von Element 87 bis 118 fand erst nach Glen Seaborg (1945)^[59] Resonanz. Enttäuschend ist auch, dass seine im Wesentlichen korrekte Darstellung der Atomorbital-Reihenfolgen nicht korrekt in die Chemie übernommen wurde. Seine Molekülspekulationen beeindruckten die Chemiker verständlicherweise kaum. Trotzdem behinderte sein im Wesentlichen klassisch-elektrostatisches Modell der Kovalenz nicht die Entwicklung schiefer Vorstellungen in den Chemiebüchern und der QTAIM. Erst Theoretikern wie Ruedenberg^[51,52] oder Kutzelnigg^[53] gelang eine mühsame Korrektur. Die Chemie liefert hier zwei Beispiele für die „Erschaffung von Tatsachen in einem wissenschaftlichen

Denkkollektiv“, die keine Entsprechung in der Wirklichkeit haben. Dies Problem der Wissenschaftsentwicklung war schon Mitte der 1930er Jahre von Ludwik Fleck diskutiert worden, wenn auch in anderem Zusammenhang.^[57]

Bohrs Projekt einer numerischen Theorie und qualitativer Erklärungskonzepte für die Mikrowelt hinter der Makrowelt war ein Unternehmung vornehmlich physikalisch interessierter Wissenschaftler, wobei in der vorbereitenden Ära Gelehrte und Laien vieler Fachrichtungen beigetragen hatten. Es war ein sehr internationales Unterfangen, selbst während des ersten Weltkriegs, mit vielen Beiträgen aus angelsächsisch-empiristischen und germanisch-theoretischen Kulturkreisen, aber auch aus anderen europäischen Ländern, den USA und Japan. In der Physik wurde Bohr eine Vaterfigur der Quantentheorie. In der Chemie werden seine Einsichten langsamer absorbiert. Die von ihm initiierten Konzepte der atomaren Rumpf- und Valenzschalen und der Elementanordnung wurden schnell angenommen. Das in Einführungskursen nützliche atomare Bohr-Sommerfeldsche Bahn-Modell wurde in den Chemiebüchern teilweise durch das wellenmechanische Orbitalwolken-Modell komplettiert oder ersetzt. Aber selbst 90 Jahre nach Bohrs Nobel-Vortrag stehen noch viele Chemielehrbücher vor der Übernahme seiner korrekten Atomorbital-Energieniveau-Schemata (Abbildung 9 und Relationen 6–9), die in einigen Quantenchemie-Lehrbüchern leicht nachgelesen werden können (z. B. Levine^[58] oder Kutzelnigg).^[22,50]

Eingegangen am 11. Juli 2013

Online veröffentlicht am 2. Oktober 2013

- [1] a) N. Bohr, *Philos. Mag. Ser. 6* **1913**, 26, 1–25; N. Bohr, *Philos. Mag. Ser. 6* **1913**, 26, 476–502; N. Bohr, *Philos. Mag. Ser. 6* **1913**, 26, 857–875; b) N. Bohr, *Nature* **1913**, 92, 231–232; c) N. Bohr, *Abhandlungen über Atombau*, Vieweg, Braunschweig, **1921**.
- [2] The Nobel Prize in Physics **1922**, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1922/.
- [3] H. Kragh, *Phys. Today* **2013**, 66, 36–41.
- [4] M. Eckert, *Phys. Unserer Zeit* **2013**, 44, 168–173.
- [5] a) A. Schirmacher, *Phys. J.* **2013**, 12–7, 43–47; b) A. Schirmacher, *Kultur Technik* **2013**, 3, 30–35; c) A. Schirmacher in *Atombilder* (Hrsg.: C. Bigg, J. Hennig), Wallstein, Göttingen, **2009**, S. 73–82.
- [6] H. Kragh, *Niels Bohr and the Quantum Atom*, Oxford University Press, Oxford, **2012**.
- [7] *Niels Bohr, Collected Works, Work on Atomic Physics, Vol. 2* (Hrsg.: U. Hoyer), North-Holland, Amsterdam, **1981**.
- [8] *Niels Bohr, Collected Works, The Periodic System, Vol. 4* (Hrsg.: J. R. Nielsen), North-Holland, Amsterdam, **1977**.
- [9] A. Stückelberger, *Antike Atomphysik*, Heimeran, München, **1979**.
- [10] K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz, *Pioneers of Quantum Chemistry, ACS Symp. Ser. 1122* (Hrsg.: E. T. Strom, A. K. Wilson), ACS, Washington, **2013**, S. 1–45.
- [11] B. Pabst, *Atomtheorien des Lateinischen Mittelalters*, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, **1994**.
- [12] A. J. Rocke, *Chemical Atomism in the Nineteenth Century*, Ohio State University, Columbus, **1984**.
- [13] K. Simonyi, *Kulturgeschichte der Physik*, Urania, Leipzig, **1990**.
- [14] *Atoms in Chemistry, ACS Symp. Ser. 1044* (Hrsg.: C. J. Giunta), ACS, Washington, **2010**.
- [15] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 687–691.

- [16] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, University Press, Oxford, **1990**.
- [17] J. Stark, *Die Elektrizität im chemischen Atom*, Hirzel, Leipzig, **1915**.
- [18] a) G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762–785; b) G. N. Lewis, *Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle*, Vieweg, Braunschweig, **1927**.
- [19] W. Kossel, *Ann. Phys.* **1916**, 49, 229–362.
- [20] G. J. Stoney, *Proc. Br. Ass. Adv. Sci.* **1874**, 4, 563; G. J. Stoney, *Sci. Trans. R. Dublin Soc.* **1891**, 4, 563.
- [21] a) J. J. Thomson, *Philos. Mag. Ser. 6* **1904**, 7, 237–265; b) J. J. Thomson, *Elektrizität und Materie*, Vieweg, Braunschweig, **1904**.
- [22] W. Kutzelnigg, *Einführung in die theoretische Chemie, Quantenmechanische Grundlagen*, Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim, **1975**.
- [23] a) S. Rozental, *Niels Bohr: His Life and Work as Seen by His Friends and Colleagues*, North-Holland, Amsterdam, **1970**; b) R. Moore, *Niels Bohr: ein Mann und sein Werk verändern die Welt*, List, München, **1970**.
- [24] a) U. Röseberg, *Niels Bohr, Leben und Werk eines Atomphysikers*, 3. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin, **1985**, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1992**; b) U. Röseberg in *Die großen Physiker* (Hrsg.: K. von Meyenn), Beck, München, **1997**, S. 276–284.
- [25] A. Pais, *Niels Bohr's Times*, Clarendon, Oxford, **1991**; b) A. Pais, *Inward bound, Of Matter and Forces in the Physical World*, Clarendon, Oxford, **1986**.
- [26] A. P. French, P. J. Kennedy, *Niels Bohr, A Centenary Volume*, Harvard University Press, Cambridge, **1985**.
- [27] E. N. Andrade, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1958**, 244, 437–455.
- [28] C. Baily, *Eur. Phys. J. H* **2013**, 38, 1–38.
- [29] C. G. Barkla, C. A. Sadler, *Philos. Mag. Ser. 6* **1907**, 14, 408–422.
- [30] H. Nagaoka, *Nature* **1904**, 69, 392–393; H. Nagaoka, *Philos. Mag. Ser. 6* **1904**, 7, 445–455.
- [31] M. Planck, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **1900**, 2, 237; M. Planck, *Ann. Phys.* **1901**, 4, 553–564.
- [32] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, 17, 132–184.
- [33] a) A. E. Haas, *Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien Math.-Naturwiss. Kl.* **1910**, 2a, 119–144; b) A. Hermann, *Arthur Erich Haas, der erste Quantenansatz für das Atom*, Battenberg, Stuttgart, **1965**.
- [34] J. Loschmidt, *Sitzungsber. Math.-Naturwiss. Kl. Kais. Akad. Wiss.* **1866**, 52II, 395–413.
- [35] H. Geiger, E. Marsden, *Philos. Mag. Ser. 6* **1913**, 25, 604–623.
- [36] E. Rutherford, *Philos. Mag. Ser. 6* **1911**, 21, 669–688.
- [37] A. van den Broek, *Phys. Z.* **1913**, 14, 32–41.
- [38] J. W. Nicholson, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **1912**, 72, 729–739.
- [39] H. Kragh, K. H. Nielsen, *Ann. Sci.* **2013**, 70, 257–283.
- [40] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1907**, 22, 180–190.
- [41] N. Bohr, *Nature* **1923**, 112, 29–44.
- [42] a) N. Bohr, *Fys. Tidsskr.* **1921**, 19, 153 (dänisch); N. Bohr, *Z. Phys.* **1922**, 9, 1–67 (deutsch); b) N. Bohr, *Drei Aufsätze über Spektren und Atombau*, Vieweg, Braunschweig, **1922**.
- [43] N. Bohr, D. Coster, *Z. Phys.* **1923**, 12, 342–374.
- [44] H. G. J. Moseley, *Philos. Mag. Ser. 6* **1913**, 26, 1024–1034; H. G. J. Moseley, *Philos. Mag. Ser. 6* **1914**, 27, 703–713.
- [45] W. Pauli, *Ann. Phys.* **1922**, 68, 177–240.
- [46] R. Abegg, *Z. Anorg. Chem.* **1904**, 39, 330–380.
- [47] a) J. W. van Spronsen, *The Periodic System of Chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1969**; b) E. G. Mazurs, *Graphic Representations of the Periodic System during one Hundred Years*, University of Alabama Press, Tuscaloosa, **1974**.
- [48] <http://de.wikipedia.org/wiki/Ununocium>, August **2013**.
- [49] a) H. Holst, H. A. Kramers, *Bohrs Atomteori Almenfatteligt Fremstillet*, Gyldental, Kjøbenhavn, **1922**; b) H. A. Kramers, H. Holst, *Das Atom und die Bohrsche Theorie seines Baues*, Julius Springer, Berlin, **1925**.
- [50] a) S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3456–3467; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3404–3415; b) W. H. E. Schwarz, R. L. Rich, *J. Chem. Educ.* **2010**, 87, 435–443.
- [51] T. Bitter, K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 411–422; T. Bitter, S. G. Wang, K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, 127, 237–257.
- [52] a) K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **1962**, 34, 326–376; b) K. Ruedenberg, M. W. Schmidt, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 391–410; K. Ruedenberg, M. W. Schmidt, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 1954–1968; c) M. W. Schmidt, J. Ivanic, K. Ruedenberg, *The Nature of the Chemical Bond Revisited* (Eds.: G. Frenking, S. Shaik), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [53] a) W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 551–568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 546–562; b) W. Kutzelnigg, *Die Chemische Bindung*, Bd. 2 der *Einführung in die theoretische Chemie*, VCH, Weinheim, **1978**; W. Kutzelnigg, *Die Chemische Bindung* (Bd. 2 der *Einführung in die theoretische Chemie*), VCH, Weinheim, **1993**; W. Kutzelnigg, *Die Chemische Bindung* (Bd. 2 der *Einführung in die theoretische Chemie*), VCH, Weinheim, **2002**; c) W. Kutzelnigg in *The Physical Origin of the Chemical Bond*, Bd. 2 (Hrsg.: Z. B. Maksic), Springer, Berlin, **1990**, S. 1.
- [54] http://de.wikipedia.org/wiki/Chemische_Bindung, August **2013**.
- [55] a) A. A. Svidzinsky, M. O. Scully, D. R. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 080401; b) A. Svidzinsky, G. Chen, S. Chin, M. Kim, D. X. Ma, R. Murawski, A. Seergeev, M. Scully, D. Herschbach, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2008**, 27, 665–723.
- [56] T. S. Kuhn, *Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen*, Suhrkamp, Frankfurt am Main, **1967**.
- [57] L. Fleck, *Entstehung und Entwicklung einer wissenschaftlichen Tatsache*, Schwabe, Basel, **1935**; L. Fleck, *Entstehung und Entwicklung einer wissenschaftlichen Tatsache*, Suhrkamp, Frankfurt, **1980**.
- [58] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, diverse Ausgaben, **1970–2014**.
- [59] G. T. Seaborg, *Chem. Eng. News* **1945**, 23, 2190–2193; G. T. Seaborg, *Science* **1946**, 104, 379–386.
- [60] a) A. Sommerfeld, *Z. Angew. Chem.* **1928**, 41, 1–6; b) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, 123, 714–733.