

R. WERNER SOUKUP (Wien)

VON DER *CURVA BOSCOVICHIANA* IN „*DE VIRIBUS VIVIS*“  
ZUR  $H_2^+$ -POTENTIALKURVE

*Boscovich und die moderne theoretische Chemie*

Bereits in seiner *dissertatio* „*De viribus vivis*“ von 1745 verwendete Ruder Boscovich eine Kurve mit sehr hohen Werten nahe am Ursprung, einem Minimum in etwas größerer Entfernung und einer asymptotischen Näherung an die x-Achse für große Abstände, um die Stabilität der Materie sowie einige Zustandsänderungen nach Energiezufuhr theoretisch zu erfassen. Er deutete an, dass auch chemische Reaktionen mit Hilfe dieser Kurve erklärt werden können.

Ganz ähnliche Kurven findet man in aktuellen Lehrbüchern der Theoretischen Chemie. Hat demnach Boscovich wesentliche Erkenntnisse der Chemie vorweggenommen? Ist es gerechtfertigt, Ruder Boscovich als den eigentlichen Begründer der noch heute gültigen Sicht vom Aufbau der Materie zu bezeichnen? In welcher Weise wurden die Konzepte eines Boscovich rezipiert? Gibt es eine Tradition in der Chemie, die von Boscovich bis heute verfolgbar ist?

## *1. Potentialkurven für Atome und Moleküle*

### *1.1 Warum fallen Elektronen nicht in den Atomkern?*

Das einfachste Atom ist in heutiger Sicht das Wasserstoffatom. Dieses besteht – wie wir seit 1913 wissen – aus zwei Elementarteilchen: einem elektrisch positiv geladenen Proton und einem elektrisch negativ geladenen Elektron. Als Niels Bohr dieses Modell des Atoms vorstellte, konnte er allerdings die Frage nicht beantworten, warum das Elektron eigentlich nicht in den Kern fällt. Mit anderen Worten: Eigentlich sollte die Materie in sich zusammenstürzen. Warum tut sie das nicht?

Die Antwort auf diese Frage ergab sich erst nach der Erkenntnis, dass man Elektronen an einem Atomkern konsequent als Wellen beschreiben muss. Nach der von Heisenberg erstmals 1927 beschriebenen Unschärferelation wäre bei einem Elektron sehr nahe am Kern die Ortsunschärfe sehr klein, daher müsste die Impulsunschärfe groß sein. Eine große Impulsunschärfe würde zu relativ großen mittleren Impulsen führen, folglich wäre die mittlere kinetische Energie hoch. Salopp ausgedrückt: Ein Elektron sehr nahe am Kern hat eine extrem hohe kinetische Energie. Da aber Energie nicht beliebig zur Verfügung steht, ist dieser Zustand unwahrscheinlich.

Umgekehrt ist die potentielle Energie eines Elektrons weit weg vom Kern auch nicht günstig. Summiert man die beiden Energien in Abhängigkeit vom Abstand des Elektrons vom Kern, so stellt sich heraus, dass es an einem ganz bestimmten Punkt ein Minimum der Gesamtenergie gibt. Das ist beim so genannten Bohrschen Atomradius der Fall. Man spricht vom Grundzustand des Atoms. Die Elektronenwelle weist keinen Vorzeichenwechsel auf. Man kann eine Analogie zur Musik herstellen: Dieser Zustand entspricht dem tiefsten möglichen Ton eines Musikinstrumentes – dem Grundton.

Die Kurve der Gesamtenergie sieht für das Wasserstoffatom im Grundzustand so aus:<sup>1</sup> Abb. 1.

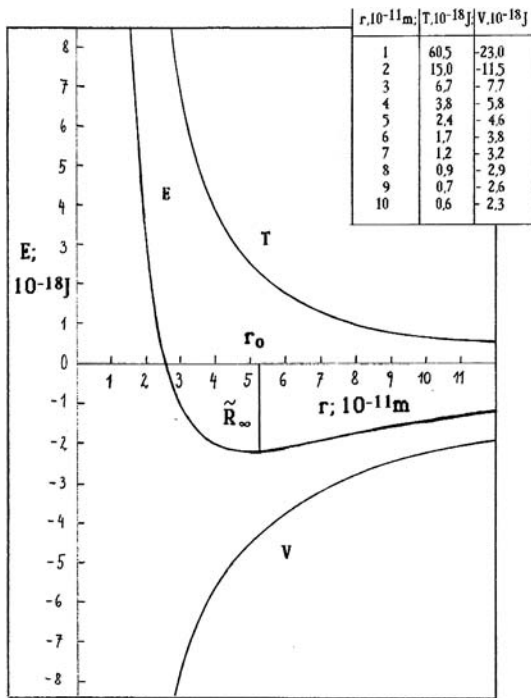


Abb. 1: Quantentheoretische Abschätzung des Bohrschen Radius  $r_0$  und der Gesamtenergie E für das H-Atom:

$E = T + V$ ;  $E = h/2\pi r^2 - e^2/4\pi \cdot \epsilon_0$  unter Anwendung der Näherung  $r \cdot p = h/2\pi$  [E = Gesamtenergie; T = kinetische Energie; V = potentielle Energie; h = Plancksches Wirkungsquantum; e = Elektronenladung; m = Elektronenmasse; r = Abstand des Elektrons vom Proton;  $\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums; p = Elektronenimpuls]

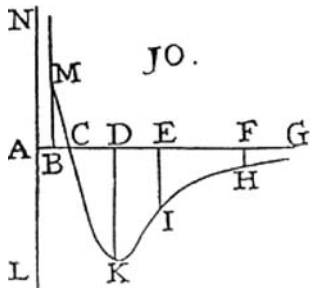


Abb. 2: Ruder Josip Boscovich „De viribus vivis“ 1745: Atome als Zentren anziehender und abstoßender Kräfte.

Eine ganz ähnliche Kurve hat Boscovich erstmals in seiner *dissertatio* „De viribus vivis“ (Rom 1745) als *figura 10* dargestellt (Abb. 2).<sup>2</sup> Er argumentierte etwa folgendermaßen: Die

<sup>1</sup> Nach WERNER KUTZELNIGG, „Was ist Chemische Bindung?“. In: Angewandte Chemie 85, 1973, 554.

<sup>2</sup> Boscovich verwendet Kurven, bei denen er die Kraft gegen den Abstand aufträgt. Wir verwenden heute Potentialkurven. Auf diesen Unterschied hat Hans Ullmaier hingewiesen. Es gilt eine einfache Umrechnung:  $F = -dU/dx$ . Die Kraft ist demnach nichts anderes als die negative erste Ableitung des Potentials. Um exakte Abbildbarkeit zu erzielen, gilt: Das Minimum des Potentials entspricht einem Nulldurchgang der Kraftkurve und das Minimum der Kraftkurve entspricht einem Wendepunkt beim Potential. Da Boscovich nur qualitativ argumentiert, ergibt sich zwischen beiden Darstellungen kein für die Diskussion relevanter Unterschied.

Materie neigt dazu sich zusammenzuballen, z.B. Wasserdampf zu flüssigem Wasser. Daher muss es in größerer Entfernung Anziehung geben. Die Materie stürzt aber nicht in sich zusammen, deshalb muss bei geringem Abstand der konstituierenden Spezies Abstoßung vorherrschen.<sup>3</sup>

Nach Boscovich besteht die Materie aus vollkommen einfachen, unteilbaren Punkten ohne Ausdehnung. Jeder dieser Punkte besitzt Trägheit (also Masse) und es wirken Kräfte in Abhängigkeit vom Abstand der Massenpunkte zueinander: anziehende bzw. abstoßende. Der linke Ast der einfachen Boscovichkurve beschreibt die *impenetrabilitas*, die Undurchdringbarkeit von zwei Materiepunkten, der rechte die Tendenz zur Zusammenballung (unter Umständen auch durch Gravitation). 1758 erweiterte Boscovich in seinem Buch „Philosophiae naturalis theoria“ diese einfache Kurve durch mehrere Nulldurchgänge, Maxima und Minima um die verschiedenen Zustände der kondensierten Materie qualitativ beschreiben zu können.

Folgendes ist festzuhalten: Das Gesetz, das Boscovich für seine *puncta* angibt, gilt nach dem heutigen Verständnis für die Verhältnisse innerhalb der Atome. Dies mag überraschend sein, würde man doch intuitiv meinen, dass man Boscovichs *puncta* heute am ehesten mit Atomen identifizieren würde und man eher mit der Stabilität der aus Atomen „aufgebauten“ Moleküle konfrontiert wäre. Die Frage ist nun in der Tat: Wie sieht das moderne quantentheoretische Konzept für Moleküle aus?

### 1.2 Die Stabilität des einfachsten Moleküls $H_2^+$

Auch für Moleküle gilt: Ihre Stabilität ist ein fein abgestimmtes Spiel von potentieller und kinetischer Energie. Es ist allerdings wieder zwingend notwendig zu akzeptieren, dass es insbesondere die Welleneigenschaften der elementaren Spezies (der Elektronen) sind, die stabile Moleküle ermöglichen.

Als Geburtsstunde der quantenmechanischen Berechnung eines Moleküls gilt die 1927 erschienene Arbeit von Walter Heitler und Fritz London über das  $H_2$ -Molekül. Robert Mulliken begründete zusammen mit Friedrich Hund einige Jahre später die Molekülorbitaltheorie, mittels derer kompliziertere Moleküle beschrieben werden konnten.

Der erste, der die chemische Bindung wirklich verstanden hat, war der 1933 von den Nationalsozialisten aus Deutschland vertriebene und 1938 von Stalins Schergen erschossene Hans Hellmann.<sup>4</sup> Nach Hellmann steht den Elektronen in Molekülen ein größerer Raum zur Verfügung als in den getrennten Atomen. Ein größerer Raum bedeutet eine geringere Impulsunschärfe, die wiederum eine geringere kinetische Energie – in der Region zwischen den Atomkernen – zur Folge hat. Die Stabilität von Molekülen ist letztlich ein Interferenzphänomen, eine Folge der Wellennatur der Elektronen.

Die quantenmechanische Rechnung ist eindeutig, wir erhalten genau die Boscovichkurve (Abb. 3) für die Gesamtenergie  $E$ . Was Probleme bereitet, ist die Interpretation. Die Interpretation wurde erstmals 1933 adäquat durch Hellmann gegeben, vervollständigt 1962

<sup>3</sup> **Begründung der figura 10:** „Weil das Wasser durch die größere Kraft, nämlich durch eine Wirkung des Feuers, in Dämpfe verwandelt wird, wobei (in diesen Dämpfen) die Teilchen aufs stärkste durch die Kräfte von einander getrennt werden und sich durch eine größere Kraft, die aus der Anziehung resultiert, bei kleineren Abständen aneinanderhängen; zur Erklärung dieser Kräfte und anderer chemischer Effekte der Teilchen wurde der Bogen der Kurve CKI in Figura 10 so gekrümmt, dass die Kurve die Achse in zwei – oder wie viele auch immer – Punkten schneidet.“

<sup>4</sup> **Zu Hans Hellmann siehe:** W. H. EUGEN SCHWARZ; „Hans Gustav Hellmann (1903–1938) I. Ein Pionier der Quantenchemie“. In: Bunsen-Magazin 1999, Heft 1, 10–21, II. „Ein deutscher Pionier der Quantenchemie in Moskau“, Bunsen-Magazin 1999, Heft 2, 60–70; KARL JUG, WOLFGANG ERTMER, JOACHIM HEIDBERG, MANFRED HEINEMANN, W. H. EUGEN SCHWARZ „Hans Hellmann: Pionier der modernen Quantenchemie“, Chemie in unserer Zeit 38, 2004, 412–421.

durch Ruedenberg. Selbst Theoretiker tappen auch heute immer wieder in die Falle einer zu naiven (d.h. zu formalisierten) Sicht. Sie verstehen nicht, dass zwar die kinetische Energie bei der Bindungsbildung insgesamt leicht ansteigt, dieses Ansteigen aber einem neuen Ausbalancieren in bindungsfernen Regionen des Moleküls zuzuschreiben ist, nachdem Bindung eingetreten ist.

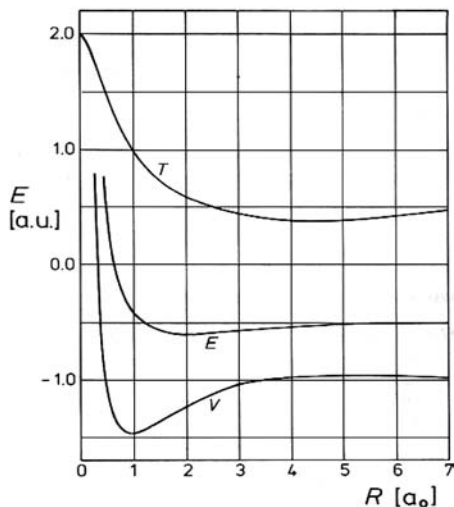


Abb. 3: Die Gesamtenergie in Abhängigkeit vom Abstand der beiden Protonen (Atomkerne)  $R$  in atomaren Einheiten  $a_0$  im  $H_2^+$ -Molekül in LCAO-Näherung. Es kommt zu einem Minimum der Gesamtenergie – nicht aber der kinetischen Energie – bei zwei atomaren Einheiten. Entnommen aus Kutzelnigg (1978).<sup>5</sup>

Wir gehen nun zu Teilchen höherer Ordnung im Sinne Boscovichs über.

### 1.3 Das Lennard-Jones Potential für Atome, die keine chemischen Bindungen eingehen, wie z.B. He

Das Lennard-Jones-Potential (Abb. 4) beschreibt die Wechselwirkung zwischen ungeladenen, nicht chemisch aneinander gebundenen Atomen. In großer Entfernung dominieren die anziehenden Kräfte, ab einer bestimmten Entfernung beginnt der repulsive Anteil zu überwiegen und steigt extrem schnell an. Es handelt sich bei den anziehenden Kräften vor allem um van-der-Waals-Kräfte, aber auch um *permanente* Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Die repulsiven Kräfte kommen durch Pauli-Repulsion zustande, sind also dadurch bedingt, dass sich Elektronen mit gleichem Spin abstoßen.

Dieses Potential kann die Bildung einer Flüssigkeit aus Atomen erklären, wobei die Substanz im gasförmigen Zustand monoatomar vorliegt. Erstmals ist dieses Potential von John Lennard-Jones (1894–1944) im Jahre 1924 vorgeschlagen worden, wobei  $r$  den Abstand der Partikel angibt.<sup>6</sup>

<sup>5</sup> WERNER KUTZELNIGG, Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. 2: Die chemische Bindung (Weinheim–New York 1978) 29, Abb. 10.

<sup>6</sup> GEORGE. G. HALL, The Lennard-Jones paper of 1929 and the foundations of Molecular Orbital Theory. In: Adv. Quant. Chem. 22, 1991, 1.

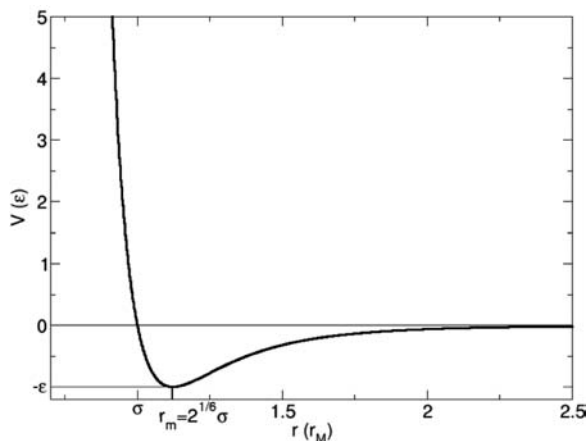


Abb. 4: Lennard-Jones-Potential zur Beschreibung von z.B. flüssigem Helium (1931).

## 2. Boscovichs Anwendung der Theorie auf die Chemie

In Teil III seiner „Philosophiae naturalis theoria“ (Wien 1758) diskutiert Boscovich die Konsequenzen seines Konzeptes für chemische Reaktionen:<sup>7</sup>

*Die Prinzipien der chemischen Vorgänge werden aus der gleichen Quelle abgeleitet, nämlich aus der Unterscheidung zwischen Teilchen, einige davon (sind) inert in Bezug auf sich selbst und in Kombination mit bestimmten anderen; einige ziehen andere an, andere stoßen andere auf einen ziemlich großen Abstand ab, & die Anziehung selbst ist mit einigen größer, & mit anderen geringer, so lange bis der Abstand genügend angewachsen ist... Einige von ihnen weisen in Bezug auf andere eine sehr große Veränderung der Kräfte auf; und dies variiert, wenn die Struktur leicht geändert wird oder wenn die Teilchen neu gruppiert oder mit anderen vermischt werden; in diesem Fall gilt ein anderes Gesetz der Kräfte, das sich von dem unterscheidet, das wir bei einfachen Teilchen erfüllt sahen.*

*Wenn man das alles bedenkt, dann erscheint es mir überzeugend, dass in dieser Theorie eine allgemeine Theorie für alle chemischen Operationen gefunden werden kann. Weil die spezielle Bestimmung der Effekte, die sich ergeben durch all die verschiedenen Mischungen der unterschiedlichsten Körper, ..., ein eingehendes Wissen des Gefüges der einzelnen Teilchen und der Positionen erfordert, die sie in den einzelnen Massen haben, und außerdem die Analysekraft der Geometrie erfordert, so übersteigt dies die Fähigkeit des menschlichen Geistes bei weitem. (Absatz 446, Venedig 451)*

Studiert man chemische Veränderungen, dann benötigt man ein intimes Wissen über die daran beteiligten Teilchen und die geometrische Anordnung aller Massenpunkte. Nach Boscovichs Meinung übersteigt dies die Fähigkeit des menschlichen Intellekts. Aber das Ziel war damit abgesteckt, die Aufgabe der Chemie angeben.

Obleich eine exakte Analyse der Kräfteverhältnisse der Teilchen in den chemischen Spezies nach Boscovich nicht möglich ist, können doch Aussagen über Substanzen gemacht

<sup>7</sup> Die Übertragung des Textes erfolgte durch R. W. S. nach der Ausgabe Wien 1758, die dem Wiener Erzbischof Migazzi gewidmet war. Überprüft wurde sie mit Hilfe der Übersetzung des Textes der Ausgabe Venedig 1763 durch Child 1922: JAMES MARK CHILD, A Theory of Natural Philosophy (Chicago & London 1922). Die Ausgaben Wien 1758 und Venedig 1763 unterscheiden sich bezüglich dieses Kapitels nur in der Nummerierung der Absätze.

werden, so über solche, die von einigen zu Boscovichs Zeiten noch Elemente genannt wurden.

## 2.1 Die Elemente

Wie definierte Boscovich eigentlich ein Element?

*Jene, die gemeinhin die Elemente, Erde, Wasser, Luft und Feuer genannt werden, sind in meiner Theorie nichts anderes als verschiedene Feststoffe und Flüssigkeiten, gebildet von gleichen homogenen Atomen – anders arrangiert; & durch die Beimischung dieser mit anderen werden andere noch mehr zusammengesetzte Spezies erzeugt. (445, Venedig 450).*

Bedingung eines Elementes ist, dass die konstituierenden Atome einander gleichen.

*Tatsächlich besteht Erde aus Teilchen, ..., die Verfestigung erfolgt auch durch Veränderungen der inneren Anordnung, wie es bei der Verglasung der Fall ist, ...*

Besondere Beachtung verdient hier der letzte Satz, dass nämlich durch eine Änderung der inneren Anordnung (z.B. bei der Glasbildung) eine Verfestigung erfolgen kann: Die einzelnen Atome der Ausgangsstoffe des Glases (im Quarz, im Kalk und in der Soda – beispielsweise der Natriumatome oder die Calciumatome) finden sich im Endprodukt (Glas = Calcium-Natriumsilikat) in einer ganz anderen räumlichen Anordnung wieder.

Nun zum Wasser:

*Das Wasser ist eine Flüssigkeit ohne Elastizität, wie die Sinne es verraten, obwohl in ihm eine starke abstoßende Kraft ausgeübt wird zwischen den Teilchen, die ausreicht, um bei einem – entweder durch eine externe Kraft oder die eigene Gewichtskraft – ausgeübten Druck, zu keiner Verringerung der Entfernungen zu führen.*

Hier bringt Boscovich die Inkompressibilität des Wassers ins Spiel. Ganz anders verhält sich die Luft:

*Die Luft ist eine elastische Flüssigkeit, die aller Wahrscheinlichkeit nach aus Teilchen sehr vieler verschiedener Sorten besteht, denn sie wird erzeugt aus verschiedenen Feststoffen, wie wir noch sehen werden, wenn wir über Reaktionen diskutieren. Aus diesem Grund enthält sie eine sehr große Anzahl von Dämpfen & Ausdünstungen & heterogenen Teilchen, die in ihr herumschwimmen. Ihre Partikel stoßen einander allerdings mit einer relativ großen Kraft ab.*

Boscovich betrachtet die Luft als ein Substanz-Gemenge.

Das Feuer schließlich ist durch Teilchen in schneller Bewegung charakterisiert:

*Das Feuer ist auch eine hochelastische Flüssigkeit, die durch die kräftigsten internen Bewegungen charakterisiert ist, es führt zu Reaktionen oder ist sogar eine solche, es strahlt Licht aus.*

Das Feuer ist also nach Boscovich keine stabile Substanz, sondern das Phänomen einer Reaktion, wobei Boscovich für den Begriff der „Reaktion“ das Wort *fermentatio* verwendet. Dies ist insofern interessant, als sich ja das lateinische *fermentum* (Hefe) aus der indoeuropäischen Wurzel *bher* (Quellen, Wallen, Sieden) ableitet und somit eine allgemeinere Bedeutung hat als nur „Ferment“.

## 2.2 Das Auflösen

Im Absatz 447 entwickelt Boscovich eine sehr moderne Sicht des Lösevorgangs: Beim Auflösen eines Metalls werden die Kräfte zwischen den Teilchen in einem Feststoff dadurch gelockert, dass sich noch stärkere Kräfte zwischen den Lösungsmittelpartikeln und den einzelnen Teilchen des Feststoffes ausbilden.

*Wenn die Teilchen des Festen, das aufgelöst wird, eine größere Anziehungskraft mit den Teilchen des Wassers aufweisen als untereinander, dann werden sie von ihrer Masse weggerissen und die einzelnen gewinnen dazu die flüssigen Teilchen, die jene umgeben, so wie die Eisenfeilspäne einem Magneten anhängen, ... (447, Venedig 452)*

Das Auflösen eines Steinsalzkrystals in Wasser würde von einem heutigen Chemiker ganz im Sinne Boscovichs beschrieben werden: Die starke, zu einem Großteil auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhende Bindungskraft zwischen den positiv geladenen Natrium- und den negativ geladenen Chloridionen im NaCl-Kristall wird dadurch verringert, dass es zunächst an den Ecken und Kanten, später auch an den Flächen, zu einem Anlagern von Lösungsmittelmolekülen kommt. Wassermoleküle werden mit ihrem negativen Sauerstoffende von den positiven Natriumionen angezogen. Hingegen lagern sich umgekehrt Wassermoleküle mit ihrem positiven Ende (über die beiden Wasserstoffatome) an die Chloridionen an. Somit ist eine Gegenkraft zur ursprünglichen Bindungskraft gegeben und die Ionen werden aus dem Kristallverband entlassen. Nach dem Abschluss des Lösevorgangs liegen nur mehr vollständig von Wassermolekülen umhüllte Ionen vor. Die Hydratation (oder allgemeiner Solvatation) ist nun vollständig erfolgt.

Boscovich entwickelt im weiteren Verlauf eine Vision, wie so ein solvatisiertes Teilchen aussieht. Er spricht von der Sphäre des Teilchens und vergleicht die Situation mit dem Planeten Erde, der seine Lufthülle durch Gravitationskräfte an sich bindet.

Es war ein durchaus steiniger Weg in der Geschichte der Chemie zurückzulegen, bis sich die bereits von Boscovich angegebene, ausgesprochen „chemische“ Sicht des Lösens und der Lösung durchsetzte. Der „Solvatationstheorie“ zum Durchbruch verholfen hat der Nobelpreisträger des Jahres 1901 Hendricus van't Hoff. Boscovichs Theorie des Lösens war seiner Zeit unglaublich weit voraus.

Im folgenden Absatz (448, bzw. Venedig 453) macht sich Boscovich Gedanken, was eigentlich passiert, wenn versucht wird, in der Lösung einer Substanz noch eine weitere aufzulösen: Es kommt zur *praecipitatio* (Ausfällung), weil in zunehmendem Maß Teilchen des Lösungsmittels vom neu hinzukommenden Feststoff für den Aufbau von dessen Solvatationssphäre benützt werden und nun der ursprünglich gelösten Substanz nicht mehr zur Verfügung stehen. Eine bessere Beschreibung des Fällungsvorgangs vermag auch die heutige Chemie nicht zu geben.

## 2.3 Die Reaktion von Säuren mit Alkalien

Boscovich sagt im Abschnitt 461 (Venedig 466), dass nicht alle Substanzen mit allen anderen reagieren, sondern nur saure mit alkalischen. Dies interpretiert er im Sinne von bestimmten anziehenden und abstoßenden Kräften zwischen zwei Arten chemischer Spezies.

Das ist ein Konzept, dem auch der moderne Chemiker etwas abgewinnen kann. In der heutigen Chemie spricht man von Lewis-Basen: Das sind Spezies, die Elektronenpaare zur Verfügung stellen. Und man spricht von Lewis-Säuren. Diese sind elektrophil, d.h. sie können Elektronenpaare anziehen. Mit Hilfe dieses Konzeptes sind sehr viele Reaktionen beschreibbar, z.B. alle klassischen Säure-Base Reaktionen in wässriger Lösung, wie auch



die Neutralisation, Substitutionen in der organischen Chemie oder die Komplexbildung in der anorganischen Chemie inklusive der Solvatation.<sup>8</sup>

Klar thematisiert Boscovich hier den streng relationalen Charakter der Chemie, indem er betont: Es gibt Substanzen, die verhalten sich gegenüber einem ganz bestimmten Stoff als Säuren und gegenüber einem anderen als Alkalien. Jede Spezies entfaltet ihre Eigenschaften erst in der Wechselwirkung! Diese Sicht der Dinge ist als absolut „unphysikalisch“ zu apostrophieren, sie ist typisch chemisch. Boscovich meint diese „Amphoterie“ mit seiner Theorie erklären zu können: Es entstehen – je nach der Entfernung der Teilchen – unterschiedliche Kräfte(muster).

#### 2.4 Explosionen und Deflagrationen

Boscovich interessierte sich in mehreren Abschnitten für einige heftige chemische Reaktionen wie Explosionen und Deflagrationen. Er argumentiert beispielsweise in Absatz 458 (Venedig 463), dass bei der Explosion von Schießpulver die Teilchen innerhalb kürzester Zeit eine gewisse Grenze überschreiten und mit einer ungeheuren abstoßenden Kraft und Geschwindigkeit auseinander streben. Dies ist der Fall, wenn bei derartigen Mischungen in der Boscovichkurve der Abstand zwischen der Abstoßung (bei sehr kleinem  $r$ ) und der Anziehung (bei größerem  $r$ ) gering ist.

Überhaupt – so Boscovich – löst die starke (Wärme-)Wirkung des Feuers den Zusammenhalt aller Körper auf (Absatz 450, Venedig 455). Modern ausgedrückt: Über 3000 Grad Celsius gibt es keine Chemie mehr. Die thermische Energie ist größer geworden als jegliche Bindungsenergie.

Hinsichtlich der Verflüssigung oder der Verflüchtigung von Feststoffen argumentiert Boscovich (Absatz 451, Venedig 456), dass die irreguläre Impulsübertragung (gemeint ist wohl beim Aufwärmen) zu verschiedenen Effekten der Teilchenbewegungen führen kann, so auch zu Rotationsbewegungen.

#### 2.5 Über die Viskosität von Flüssigkeiten

Am Beispiel der immer größer werdenden Zähflüssigkeit von Petroleum, Naphta, Asphalt und Bitumen, spricht Boscovich in Absatz 452 (Venedig 457) davon, dass die Viskosität von der Hemmung der Bewegung der Teilchen im Kreise abhängt. Es ist bemerkenswert, dass Boscovich in diesem Zusammenhang lauter Beispiele von – modern gesprochen – „gesättigten Kohlenwasserstoffen“ heranzieht und diese gemäß einer „homologen Reihe“ aufzählt.

#### 2.6 Kristalle

Feststoffe – so Boscovich in Absatz 459 (Venedig 446) – können aus Lösungen nicht nur durch *praecipitatio* gewonnen werden, sondern auch durch Verdampfung der Flüssigkeit. Die Kristallbildung in ihrer speziellen Art hat nun damit zu tun, dass die Teilchen an besonderen Seiten oder Ecken (bevorzugt) andere Teilchen anziehen. Mit anderen Worten: Die Kräfteverteilung in Kristallen ist anisotrop.

<sup>8</sup> Der russische Chemiker Michail I. Usanovich (1894–1981) hat gar eine universelle Säure-Basen-Theorie aufgestellt, mit der er alle chemischen Reaktionen, so auch die Redoxreaktionen, beschreibt. Dieses Konzept hat sich leider nicht durchgesetzt. Man unterscheidet heute immer noch zwischen Elektronenpaardonatoren (Basen) und Elektronendonatoren (Reduktionsmitteln).



### 3. Die Chemie in Österreich zur Zeit von Boscovichs Aufenthalt in Wien

Um Boscovichs großartige Leistung deutlich werden zu lassen, sei die Situation der Chemie (Alchemie) speziell in Wien um die Mitte des 18. Jahrhundert gekennzeichnet. Zunächst ist festzuhalten, dass es nach der Gegenreformation und dem Dreißigjährigen Krieg um die Chemie schlecht bestellt war. Zahlreiche Scharlatane beherrschten die Szene. In den Laboratorien der Fürstenhöfe, in Klöstern und in Bürgerhäusern wurde versucht Gold zu kochen oder wenigstens lebensverlängernde Elixiere herzustellen. Großen Staub hat in den Fünfzigerjahren der Fall des Alchemisten von Rodaun Seefeld aufgewirbelt. Einen guten Eindruck der alchemistischen Praxis jener Zeit vermittelt eine alchemistische Handschrift des Adepten Rupert in sieben Bänden in der Bibliothek des Schottenstiftes in Wien.<sup>9</sup>

Der Regierungsbeginn Franz Stephans von Lothringen 1740 als Mitregent setzte neue Akzente. Franz Stephan hatte Kontakt zum bedeutendsten Chemiker seiner Zeit, nämlich Herman Boerhaave in Leiden. Franz Stephan selber führte 1751 zusammen mit dem Jesuitenpater Joseph Franz chemische Experimente in seinem Laboratorium im Haus in der Wallnerstraße durch. Er war sehr verwundert, als er beim Versuch Diamanten mit Hilfe eines Brennsiegels zusammenzuschmelzen zum Teil verbrannte, zum Teil angekohlte Massen erhielt. Er besaß das beste Lehrbuch seiner Zeit, die „Elementa Chemiae“ von Boerhaave, er berief 1745 den berühmten Arzt Gerard Van Swieten nach Wien.

Auf Van Swietens Vorschlag kam 1749 der französische Chemiker Robert Francois Laugier<sup>10</sup> nach Wien und 1752 der junge Botaniker Nicolaus Jacquin, der während der Jahre 1754 bis 1759 eine Expedition in die Karibik leitete. Laugier wurde 1749 der erste Professor für Botanik und Chemie an der Wiener Universität, war demnach 1758, als Boscovich für einige Monate in Wien weilte, der führende Chemiker in Wien. Laugiers Laboratorium war im heutigen Gebäude der Akademie der Wissenschaft untergebracht, genau gegenüber dem Gebäude der Jesuitenuniversität, wo Boscovich wohnte und arbeitete.

Es ist anzunehmen, dass Laugier nach den damals modernsten Theorien Boerhaaves unterrichtete, wie sie beispielsweise im 1741 posthum veröffentlichten Werk „A New Method of Chemistry“ zu finden waren. Boerhaave ging von unveränderlichen, unteilbaren *minima naturae* aus, die anziehenden Newtonschen Kräften ausgesetzt sind.

Um es in einem Satz zu sagen: Wien befand sich, als Boscovich hier weilte, hinsichtlich der Situation der Naturwissenschaften in einer bemerkenswerten Aufschwungphase – allerdings von einem sehr niedrigen Ausgangspunkt aus.

### 4. Welchen Anteil hat die Boscovichtheorie an Loschmidts einander durchdringenden atomaren Sphären?

Der geniale Physiker und Chemiker Faraday berief sich *expressis verbis* auf Boscovich – und so kann man getrost sagen, dass Faradays Feldbegriff deutliche Merkmale der Theorie Boscovichs aufweist. In einem 1844 gehaltenen Vortrag vor der Royal Institution sagte Faraday: *Mir ist nicht unbekannt, dass der Verstand am stärksten von den Phänomenen der Kristallisation, der Chemie und Physik allgemein zur Anerkennung von Kraftzentren gedrängt wird. ... (Es) erscheinen mir die Atome von Boscovich einen großen Vorteil gegen-*

<sup>9</sup> MS 498–504. Eine Publikation von M. Kolbinger und R. W. Soukup ist in Vorbereitung. Derzeit siehe: RUDOLF WERNER SOUKUP, Chemie in Österreich, Bergbau, Alchemie und frühe Chemie (Wien 2007) 494ff.

<sup>10</sup> Zu Laugier siehe: PIERRE LABRUDE, Robert François (de) Laugier (1722–1793): un médecin lorrain dans l'Europe des Lumières, Vesalius, XI, II, 2005, 76–80: <http://www.bium.univ-paris5.fr/ishm/vesalius/VESx2005x11x02x076x080.pdf> (zuletzt besucht am 4.8.2009).

*über der verbreiteten Vorstellung zu haben. Seine Atome sind, wenn ich richtig verstehe, bloße Zentren von Kräften und Vermögen, nicht Materieteilchen.*<sup>11</sup>

Faraday war jener geniale Geist, der nicht nur innerhalb der Physik unterschiedliche Fakten auf eine einheitliche Theorie zurückführte und bei diesem Unterfangen z.B. die Induktion entdeckte, Faraday erkannte, dass es falsch ist, Chemie und Physik als getrennte Welten zu betrachten.

Die nach Faraday benannten Gesetze ermöglichten in der Folge nicht nur einfache physikalische Gesetze auf chemische Reaktionen anzuwenden, sondern auch die Elementarladung zu bestimmen und auf diese Weise makrokosmische Erscheinungen auf mikrokosmische Gegebenheiten zurückzuführen.

Interessant ist, dass auch Joseph Priestley eine Zeit lang ein engagierter Apologet der Theorie von Boscovich war. Priestley und Boscovich haben einander 1774 in Paris kennen gelernt, als Priestley Lavoisier besuchte. Später kam es zu einer Kontroverse, die die Freundschaft beendete.<sup>12</sup>

Eine unübersichtliche Situation liegt bei Johann Friedrich Herbart (1776–1841) vor. Seine Materievorstellung mit attraktiven und repulsiven Kräften, die als Folge von verschiedenen inneren Zuständen aufzufassen ist und zu einer Durchdringung der einfachen Wesen führt, erinnert stark an Boscovich. Nach bisherigen Recherchen bezieht sich Herbart jedoch nicht explizit auf Boscovich.

Josef Loschmidt (1821–1895) versuchte während seiner Lehrjahre bei Exner in Prag das Konzept Herbarts mathematisch zu behandeln. Bei der grafischen Darstellung seiner Konstitutionsformeln von 1861 sieht es ganz so aus, als ob er das Konzept von Boscovich zur Anwendung brächte.<sup>13</sup> Man erkennt die unterschiedliche Durchdringung der Sphären bei Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen (beispielsweise bei Ethan, Ethen und Ethin, Abb. 5).

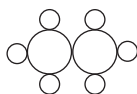


Abb. 5. J. Loschmidt: Ethan, Ethylen (Ethen), Acetylen (Ethin), 1861: C-C-Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung, dargestellt durch einander durchdringender Sphären und Bindungsstriche.

Im Vorwort schrieb Loschmidt – ganz im Sinne Boscovichs: Sei die Annahme akzeptiert, dass die Atome *nur* per *distsans* durch *Anziehungs- und Abstossungskräfte auf einander wirken*. ... *Ist nun auch, streng genommen die Actionssphäre eines Atoms von unbegrenz-*

<sup>11</sup> Zitiert nach PEARCE WILLIAMS, „Michael Faraday (1791–1867)“ in: KARL VON MEYENN (Hg.), Die großen Physiker (München 1997) 381.

<sup>12</sup> Siehe HANS ULLMAIER, *Puncta, particulae et phaenomena. Roger Joseph Boscovich und seine Naturphilosophie* (Hannover-Laatzten 2005) 116.

<sup>13</sup> Siehe PETER M. SCHUSTER, *From Curiosity to Passion: Loschmidt's Route from Philosophy to Natural Science*. In: *Pioneering Ideas for the Physical and Chemical Sciences. Josef Loschmidt's Contributions and Modern Developments in Structural Organic Chemistry, Atomistics, and Statistical Mechanics*, ed. by WILHELM FLEISCHHACKER & THOMAS SCHÖNFELD (New York 1997) 269–276. Siehe auch: FRANZ EXNER, *Zur Erinnerung an Josef Loschmidt*. In: *Naturwissenschaften* 9/11, 1921, 117–180.

ter Ausdehnung, so gebietet doch die Erfahrung anzunehmen, dass die genannten Kräfte mit wachsender Entfernung in einem äusserst rapiden Verhältnisse abnehmen ... Gerathen zwei Atome nahe aneinander, so werden sie sich im Allgemeinen zuerst anziehen, dann bei größerer Distanz, wo sich eben die Anziehungs- und Abstoßungskräfte das Gleichgewicht halten, von einander verharren, oder vielmehr hier um die Gleichgewichtslage oscilliren.<sup>14</sup> Daraus folgt, so Loschmidt, dass man eigentlich die Atome nur durch ganz kleine Punkte symbolisieren sollte, welche in jeder einzelnen Verbindung eine bestimmte Distanz und eine bestimmte Lage zu einander behaupten. Aus Gründen der Anschaulichkeit wird jedoch darauf verzichtet. Es ist besser, sagt Loschmidt, die Atome vermittels ihrer (eigentlich nur konstruktiv erfassbaren) Sphären zu repräsentieren, wobei auf dem Papier Kreise zu zeichnen sind.<sup>15</sup>

### 5. Zusammenfassung – Schlussfolgerungen

Bereits in seiner *dissertatio* „De viribus vivis“ von 1745 verwendete Ruder Boscovich die Urform seiner später *curva Boscovichiana* genannten Kraftkurve, um die Stabilität der Materie sowie einige ihrer Zustandsänderungen nach Energiezufuhr theoretisch zu erfassen. Er deutete an, dass auch chemische Reaktionen mit Hilfe dieser Kurve erklärt werden können.

In der „Philosophiae naturalis theoria“ (Wien 1758) führte Boscovich aus, dass zur Beschreibung chemischer Reaktionen im Prinzip nicht nur die Positionen aller beteiligten Teilchen und damit ihrer geometrischen Parameter bekannt sein müssen, sondern auch das Verhältnis ihrer attraktiven und repulsiven Kräfte untereinander. Obgleich diese Voraussetzung – nach Boscovich – die Fähigkeiten des menschlichen Geistes übersteigt, bemühte sich Boscovich mit seinem theoretischen Konzept, Aussagen über die Beschaffenheit bestimmter Stoffe wie z.B. über die Luft zu machen und bestimmte Reaktionen, beispielsweise Explosionen, zu verstehen. Sehr interessant sind seine Hinweise zum Verständnis von Lösungsvorgängen, von Fällungen, von Viskosität und Verglasung. Boscovich erkannte, dass die Stabilität der Substanzen auf einem fein ausbalancierten Kräftegleichgewicht beruht.

In der heutigen Quantentheorie werden zur Diskussion der Stabilität von Atomen und Molekülen ganz ähnliche Diagramme im Sinne von Potentialkurven benutzt. Zu einem Zeitpunkt, als sich die Chemie noch nicht einmal gänzlich von alchemistischen Vorstellungen verabschiedet hatte, hat Boscovich in einer genialen Vorwegnahme eine abstrakte Theorie chemischer Spezies auf der Basis abstoßender und anziehender Kräftezentren vorgestellt. Er war damit seiner Zeit unglaublich weit voraus, denn erst um 1850 gab es unter den Chemikern einen Konsens, was überhaupt ein Atom bzw. ein aus Atomen „zusammengesetztes“ Molekül sein soll. Die Natur des feinen Gleichgewichts der attraktiven und repulsiven Effekte in homonuklearen chemischen Molekülen wurde erst 1933 erkannt, also 175 Jahre nach dem Erscheinen der „Philosophiae naturalis theoria redacta ad unicum legem virium in natura existentium“.

<sup>14</sup> JOSEF LOSCHMIDT, *Chemische Studien I. A. Constitutions-Formeln der organischen Chemie in geographischer Darstellung* (Wien 1861) 1.

<sup>15</sup> LOSCHMIDT, *op. cit.*, 2.

