

## Plenary Lecture

100 JAHRE „MATHEMATISCHE CHEMIE“ UND 50 JAHRE THEORIE DER CHEMISCHEN BINDUNG: VERSUCH EINER BILANZ

W. Haberditzl - Lehrstuhl für theoretische Chemie der Humboldt-Universität Berlin, DDR, 108 Berlin, Bunsenstr. 1

Die Arbeiten Cayleys und Sylvesters, die etwa zwischen 1874 und 1881 veröffentlicht wurden, können als die folgenreichsten Pionierarbeiten zur Entwicklung einer „mathematischen Chemie“ angesehen werden. Sie liefern entscheidende Teile des für die Chemie relevanten mathematischen Rüstzeuges der Graphentheorie, Kombinatorik, Invarianten- und Gruppentheorie und stellen z. B. in Form von Cayleys „Plerogrammen“ und „Kenogrammen“ organischer Verbindungen und seinen erzeugenden Funktionen für die Bestimmung der Isomerenanzahl die ersten Beispiele einer „nichtspekulativen“ praktisch nutzbaren mathematischen Chemie dar. Beispiele für „spekulative“ Spielarten einer „mathematischen“ Chemie gab es schon lange vorher. In jüngster Zeit sind endlich die „chemischen Manuskripte“ Newtons <sup>1)</sup> der Öffentlichkeit zugänglich gemacht worden. Sie sind in vielfacher Hinsicht für das historische „Selbstverständnis“ der Chemie wesentlich, abgesehen von ihrem spezifischen Inhalt (einer Art quantitativer „Kompositionstheorie“ der Materie), auf den hier nicht eingegangen werden kann. Sie beleuchten zwei für die heutige Funktion einer „autochthonen“ chemischen Wissenschaft wichtige Aspekte:

1. den historisch und pragmatisch bedingten Prozess der Arbeitsteilung der Wissenschaften der unbelebten Materie (diese Arbeitsteilung war für Newton noch nicht relevant) also die Differenzierung von „Physik“ und „Chemie“, die heute im dialektischen Sinne aufgehoben wird.
2. die historische Relativierung des berühmten Apodiktums, das wenig später Immanuel Kant wie folgt formulierte <sup>2)</sup>:  
„So lange also noch für die chymischen Wirkungen der Materien auf einander kein Begriff ausgefunden wird, der sich construiren läßt, d. i. kein Gesetz der Annäherung oder Entfernung der Theile angeben läßt, nach welchem etwa in Proportion ihrer Dichtigkeiten u. d. g. ihre Bewegungen samt ihren Folgen sich im Raume a priori anschaulich machen und darstellen lassen, (eine Forderung, die schwerlich jemals erfüllt werden wird) so kann Chymie nichts mehr als systematische Kunst, oder Experimentallehre, niemals aber eigentlich Wissenschaft werden, weil die Principien derselben blos empirisch sind und keine Darstellung a priori in der Anschauung erlauben, folglich die Grundsätze chymischer Erscheinungen ihrer Möglichkeit nach nicht im mindesten begreiflich machen, weil sie der Anwendung der Mathematik unfähig sind“.

Es vergingen keine hundert Jahre nach dieser Kantischen Charakterisierung jener Chemie, die sich mit der unter 1. erwähnten Arbeitsteilung entwickelt hatte und schon kündigten die Arbeiten Cayleys und Sylvesters an, daß dieser Arbeitsteilungsprozess seine eigene Aufhebung einhertrug. Noch einmal 50 Jahre später hat dann die Etablierung einer Theorie der chemischen Bindung diesen Prozess in eine Wissenschaftsrevolution übergeleitet. (Einen historischen Abriss der Entwicklung der theoretischen Chemie seit 1927 habe ich an anderer Stelle <sup>3)</sup> veröffentlicht). Man bemerkt, daß Betrachtungen über „100 Jahre mathematische Chemie“ und „50 Jahre Chemie der chemischen Bindung“ zwangsläufig auf Erwägungen über das Verhältnis von Chemie und Physik führen.

### Zum Verhältnis von Chemie und Physik

Was soll aber bei solchen Erwägungen herauskommen? Ein Streit der Fakultäten? „Chemie als Magd der Physik“ die – Kant apostrophierend – die Packel voraus oder die Schleppe nachträgt? Chemie nach Hegel eine „höhere Stufe der Physik“? („Oh, yes, I have been promoted to chemistry“ sagte Per-Olof Löwdin zu Wolfgang Pauli, als dieser ihn 1946 mit den Worten „I thought that you have left physics“ provozierte).

Nun gibt es zwischen den verschiedenen zeitgenössischen Klassifizierungsversuchen der Naturwissenschaften (eine instruktive Übersicht findet man bei Rochhausen <sup>4)</sup>) eine Gemeinsamkeit: Die Auffassung, daß ein Klassifizierungsversuch niemals etwas endgültiges ist und das Kriterium der Praxis immer wieder eine ständige Überprüfung fordert. Dabei muß heute Wert auf das „immer wieder“ gelegt werden: Wir erleben gegenwärtig sehr augenfällig, wie ganze Wissenschaftszweige „interdisziplinär“ zusammenwachsen, aber auch neue institutionalisiert werden (Stichworte: „Kybernetik“, „Werkstoffwissenschaft“). Damit muß naturgemäß auch ein Bedeutungswandel der „klassischen“ Disziplinen Physik und Chemie einhergehen, die so eng zusammengewachsen sind, daß eine für die wissenschaftstheoretische Analyse neue Situation vorliegt.

In diesem Zusammenhang ist die folgende Frage interessant: Warum bereitet es – wie Laitko-Sprung <sup>5)</sup> zu Recht feststellen – einem Laien Schwierigkeiten, auch nur ein einziges spezifisches philosophisches Problem der modernen Chemie zu benennen? Oder: Warum trifft immer noch folgende Feststellung <sup>5)</sup> zu: „Während im 19. Jahrhundert die Fachdiskussionen um die entstehenden chemischen Theorien oft die Schärfe weltanschaulicher Auseinandersetzungen annahmen und die Chemie ihre philosophische Bedeutung in den von Friedrich Engels aus ihr gezogenen wichtigen Konsequenzen für die Entwicklung der marxistischen Philosophie deutlich bewies, waren in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts die Kontakte zwischen Chemie und Philosophie nur schwach aus-

geprägt". Große wissenschaftstheoretische und naturphilosophische Unternehmen (Kongresse, Reviews, Bücher u. dgl.) vor allem der angelsächsischen „Scientific community“ deklarieren die Chemie als unergiebig für eine philosophische „Anstrengung des Begriffes“. Sie rangiert etwa wie die Pharmazie oder die Taxonomie botanischer oder zoologischer Spezies als eine handwerkliche Kunst (vor der man ansonsten großen Respekt hat).

Kürzlich erschien unter dem Titel „The encyclopaedia of Ignorance“ <sup>6)</sup> ein Sammelwerk mit Beiträgen zahlreicher Naturwissenschaftler. Von hunderten „ungelöster wissenschaftlicher Probleme“ findet man in diesem Buch kein einziges chemisches! Jedoch verbergen sich in den Einzeldarstellungen zahlreiche chemische Probleme, die nur nach folgendem Rezept „entchemisiert“ wurden: Alles was „abstraktionsfähig“ ist, wird nicht zur Chemie gerechnet. Sie hat sich mit dem „Konkreten“ zu beschäftigen. Dies ist ein spätes und schlimmes Erbe der undialektischen Trennung von Abstraktem und Konkretem in der idealistischen Naturphilosophie. Die Chemie als ein historisch gewachsenes wissenschaftliches System begreift man nur im engen Zusammenhang mit dem jeweiligen Stand der Produktivkräfte und heute nur, wenn man sie selbst als Produktivkraft versteht. Wir wissen recht gut, wie die Forderungen der industriellen Revolution zusammen mit bereits viel früher erarbeitetem Faktenmaterial (wobei die Alchemie und die „Phlogiston“-Epochen eingeschlossen sind) die klassische Chemie als wissenschaftsdisziplin institutioniert haben. Dazu haben Arbeiten z. B. von Strube, Laitko-Sprung, Weißbach, u. a. <sup>7)</sup> einen instruktiven Beitrag geleistet. Ich halte ihn für ergiebiger als die Anwendung des Kuhn'schen Paradigma-Begriffes (der übrigens viel früher von dem polnischen Mediziner Fleck <sup>8)</sup> eingeführt wurde) in der Chemie. Hier muß Kuhn dem historischen Entwicklungsgang Gewalt antun, um seine Beispiele in das Prokrustesbett seiner „Paradigma“ zu zwingen. Zum Thema „Dalton“ und „Proust“ vergleiche man seine sehr einseitige Interpretation in <sup>9)</sup> mit Arbeiten der genannten Autoren.



Ein Desiderat bleibt die wissenschaftstheoretische und philosophische Aufarbeitung der jüngsten Entwicklung der Chemie bzw. des Zusammenwachsens mit der Physik. Selbstverständlich sind es auch Forderungen des wissenschaftlich-technischen und industriellen Fortschritts, die dieses Zusammenwachsen bedingen. Einige Stichworte: Rohstoff- und Energieprobleme, Umweltschutz, Ökonomische Materialwirtschaft, Werkstoffwissenschaft, Mikroelektronik. Die sich aus der Praxis zwangsläufig ergebende Interdisziplinarität führt zu methodologischen Problemen, die Piaget<sup>10)</sup> wie folgt beschreibt: „Aber wenn die Suche nach „Strukturen“ im Sinne zugrundeliegender Transformationssysteme bereits ein Grundbestandteil der Interdisziplinarität ist, dann ist es klar, daß jede immanente Epistemologie irgendeiner Einzeldisziplin, die insbesondere danach strebt, bestehende Beziehungen zwischen Observablen und den von ihr benutzten Modellen zu charakterisieren, sehr bald auch ein integraler Bestandteil der Erkenntnistheorie der Naturwissenschaften sein wird, nicht nur, weil dieselben erkenntnistheoretischen Probleme überall wieder auftauchen, sondern, weil die Beziehungen zwischen Erkenntnissubjekt und -objekt nur durch komparative Mittel aufgedeckt werden können.“ Hier tauchen unvermeidbar die Begriffe „Erkenntnissubjekt“ und „Erkenntnisobjekt“ auf. Die Klärung dieser Begriffe müßte der Frage vorausgehen, ob z. B. die Chemie ihr eigenes „Erkenntnisobjekt“ hat.

Große Mühe haben sich in diesem Zusammenhang Laitko und Sprung<sup>5)</sup> gegeben, das „abstrakte Objekt“ „chemische Bewegungsform“ in den Griff zu bekommen. Im Gegensatz zu anderen Autoren gehen sie dabei sehr vorsichtig vor. Dadurch wird um so deutlicher, daß auch bei ihnen der Begriff „chemisch“ einen temporären und wissenschaftshistorisch bedingten Grundzug hat. Sie sprechen an entscheidenden Stellen von „der Sicht der Chemie“. Was aber, wenn diese „Sicht“ sich grundlegend ändert? Ändert sich dann auch die „chemische Bewegungsform“? Ich bin der Meinung, daß wir den Begriff „Bewegungsform der Materie“ nicht zu starr an die jeweilige

historisch bedingte methodische Arbeitsteilung festnageln dürfen. Eine fragwürdige und willkürliche Aufteilung in „chemische“ und „physikalische“ Bewegungsformen wird überwunden, wenn die historisch gewachsenen Begriffe „Chemie“ und „Physik“ nicht mit objektiv und unabhängig vom menschlichen Bewußtsein existierenden wesentlichen und grundlegenden Eigenschaften der Materie starr und unflexibel gekoppelt werden.

Der Begriff „chemische Bewegungsform“, der nur in historischer Hinsicht seine Berechtigung hat, sollte bei wissenschaftstheoretischen Untersuchungen heute nicht mehr verwandt werden. Wie ich an anderer Stelle gezeigt habe, findet man in der gesamten einschlägigen Literatur „Definitionen“ dieses Begriffes, die nach unserem heutigen Wissensstand - um es milde zu sagen - als naiv bezeichnet werden müssen. In <sup>11)</sup> werden Versuche diskutiert, den Begriff einer materiellen Bewegungsform bzw. einer „Strukturebene“ dem Stand der Forschung besser anzupassen.

#### Das Reduktionsproblem

Nachdem ich versucht habe, eine Reihe von Implikationen aufzuzeigen, die mit der unreflektierten Verwendung der Adjektive „chemisch“ bzw. „physikalisch“ einhergehen, werde ich im folgenden diese Bezeichnungen wieder im „üblichen“ pragmatischen Sinne gebrauchen. Dies ist auch dadurch gerechtfertigt, da ich unter Berücksichtigung des „Reduktionsproblems“, das nunmehr kurz gestreift werden soll, diese Implikationen vom Standpunkt der modernen Naturdialektik aus diskutieren werde. Damit will ich auch ein Beispiel dafür geben, welche tiefliegenden Probleme die Entwicklung der mathematischen bzw. theoretischen Chemie aufgeworfen hat, ganz im Gegensatz zu der oben charakterisierten naiven Auffassung, daß die „konkrete“ Chemie keine philosophische „Anstrengung des Begriffes“ erfordert. Ich muß dabei in Kauf nehmen, daß der Standpunkt der materialistischen Naturdialektik weitgehend unbekannt ist, obwohl - oder besser weil - es eine Unzahl von Publikationen gibt,

die versuchen, die Naturdialektik zu interpretieren (bzw. zu widerlegen), aber offenbar vielen Lesern suggerieren, daß es nicht der Mühe wert ist, ein sorgfältiges Quellenstudium zu betreiben. Einem Naturwissenschaftler braucht wohl nicht gesagt zu werden, wie obsolet ein solcher Standpunkt ist.

In unserem Zusammenhang ist folgender Grundzug der Naturdialektik wichtig: Objekte und Prozesse existieren in der Natur in einem allseitigen, niemals völlig auflösbaren Zusammenhang, als Totalität. Die Wechselwirkungen und Beziehungen sind „dialektisch“ differenziert; womit gemeint ist, daß bestimmte Beziehungen unter bestimmten Umständen abgestuft wesentliche und unwesentliche Merkmale haben, wobei das „unter bestimmten Umständen“ besonders wichtig ist, denn diese Abstufung ist objektiv bedingt, nicht nur vom Standpunkt des beobachteten Subjektes abhängig und ist generell nicht invariant, weil in der Natur immer wieder neue Beziehungen, neue Umstände, neue Qualitäten auftreten, kurz weil es eine Entwicklung gibt.

Über diesen hier nur angedeuteten Grundzug der Dialektik nachzudenken, ist besonders für die Beziehung System-Umgebung der molekularen Quantenmechanik nützlich. Während in der klassischen Mechanik die Wechselwirkung bestimmter „Systeme“ gegenüber der „Umgebung“ als unwesentlich betrachtet werden kann, ist eine solche Wechselwirkung gerade bei quantenmechanischen Systemen von „chemischen Dimensionen“ durchaus wesentlich.

Bekanntlich ist eine widerspruchsfreie Beschreibung solcher Systeme (hier im Sinne der Boole'schen Logik) bisher nicht gelungen und wahrscheinlich prinzipiell nicht möglich. Versuchen, mit einer nicht-boole'schen, aber „individuellen“ nichtstatistischen Theorie zu arbeiten, ist große Bedeutung beizumessen, da es sich dabei nicht um eine Sache des „methodischen Geschmacks“ handelt.

Die nicht mehr überschaubaren Versuche, am Beispiel der Quantenmechanik aufzuzeigen, welche enormen Schwierigkeiten zu überwinden sind, eine möglichst „umfassende“ Theorie der

Materie zu entwickeln, haben gezeigt, daß man ohne Berücksichtigung der objektiven Naturdialektik in Sackgassen gerät (übrigens unabhängig von der Tatsache, daß diese objektive Berücksichtigung subjektiv häufig mit einer formalen aber prononcierten Ablehnung der materialistischen Dialektik oder dessen, was man dafür hält, einhergeht). Über den aktuellen Stand der Diskussion läßt sich sagen: Die Frage der universellen Objektivierbarkeit der Quantenmechanik in allen ihren „Deutungen“ (eine knappe, klare Übersicht findet man bei P. Kaschluhn <sup>12)</sup>) ist noch nicht ausreichend geklärt. Jedoch sind in den letzten Jahren Fortschritte erzielt worden, insbesondere bei der Problematik der Anwendbarkeit auf molekulare Systeme. Hier müssen unter anderem Arbeiten von Primas genannt werden (s. z. B. <sup>13)</sup>), die eine von der Kopenhagener bzw. „orthodoxen“ Interpretation verschiedene Konzeption installieren, die „universell“ und damit auch den dynamischen Stabilitäten der „molekularen“ Strukturebene der Materie angepaßt ist. Ich halte die beiden Aussagen „Wir wissen heute, daß eine materialistische Interpretation <sup>+)</sup> der Quantenmechanik möglich ist, wenn - und nur wenn - wir eine dialektische Struktur des Aussagesystems der Quantenmechanik akzeptieren“ (Standpunkt des dialektischen Materialismus) und „As we know today, an individual and ontic interpretation of quantum mechanics is possible if and only if we accept the non-Boolean structure of the lattice of the propositions of quantum mechanics“; <sup>14)</sup> im wesentlichen für identisch.

---

+)  
Damit meine ich den Standpunkt, daß „physikalische“ Objekte existieren, sowohl dann, wenn sie beobachtet werden, als auch dann, wenn sie nicht beobachtet werden. Ich halte diese Formulierung für besser als wenn man sagt, daß sie existieren, unabhängig davon, ob sie beobachtet werden oder nicht.

Primas konnte zeigen, daß es nur möglich ist, die Begriffe des „Zustands“ eines quantenmechanischen Systems und seiner „Isolierung“ (zum quantenmechanischen Isolierungsproblem s. auch <sup>15)</sup>) einwandfrei zu definieren, wenn die genannte Aussage akzeptiert wird. Im Kurzreferat des Vortrags von Primas auf dieser Bremer Konferenz wird formuliert: „Das Auftauchen neuer Qualitäten und hierarchisch höherer Schichten bei einer Einschränkung des „universe of discourse“ ist die charakteristischste Eigenheit von Theorien mit nicht-Boole'scher Aussagenlogik“. Genau diese „charakteristischste Eigenschaft“ ist völlig deckungsgleich mit dem oben hervorgehobenen Grundzug der materialistischen Naturdialektik.

Ich bin auf diese mehr philosophischen Zusammenhänge deshalb näher eingegangen, weil man häufig physikalisch-chemische Sachverhalte als Beispiele für Naturdialektik präsentiert bekommt (z. B. „Umschlagen von Quantität in Qualität beim Sieden des Wassers“), die vielleicht vor 100 Jahren einen begrenzten heuristischen Wert hatten, heute jedoch eher illustrieren, was Naturdialektik nicht ist. Dagegen zeigt sich in der „molekularen Quantenmechanik“ die ganze Folgeschwere dessen, was wir unter objektiver (nicht nur gnoseologischer) Naturdialektik verstehen: Weil die Welt eine „nicht-Boole'sche“ Struktur hat, kann ein „booleanisiertes“ Modell niemals universell gültig sein und immer nur eine begrenzte, spezifische Seite der Realität widerspiegeln. Man kann das nicht klarer (und poetischer) ausdrücken als Primas: „One man's reality is another man's „stuff as dreams are made of“ <sup>16)</sup>. Ich möchte nur hinzufügen: The reality is not one man's reality.

ZUR ROLLE DES POSITIVISMUS IN DER THEORETISCHEN CHEMIE

Ich möchte nun, bevor ich noch einige Gedanken zum Verhältnis von „the reality of chemists“ und Mathematik vorstelle, eine kurze historische Reminiszenz einschieben, die die Rolle einer positivistischen Grundhaltung in der Entwicklung der theoretischen Chemie beleuchten soll. In der Chemie haben sich sowohl naive empiristische Borniertheit wie auch positivistisch reflektierter „Theorienskeptizismus“ vielfach schlimm ausgewirkt. Vor allem zementieren sie auch heute noch einen antiquierten „Chemie-Separatismus“, der das nichtreduktionistische Zusammenwachsen von Chemie und Physik zu einer einheitlichen – wenn auch äußerst breit gefächerten – Wissenschaft von der nichtbelebten Natur unnötig behindert.

Ohne den (in vielen subjektiv bedingten Facettierungen) die Arbeit des Naturwissenschaftlers auszeichnenden prinzipiellen Erkenntnisoptimismus wären die großen revolutionären, gerade aus „Krisen“ herausführenden Fortschritte nicht möglich gewesen. Bei aller notwendigen gesunden Skepsis gegenüber dem – häufig ungesunden – „Alltagsverstand“ ist die praktische, wenn auch zumeist unreflektierte methodische „Grundhaltung“ des Physikers und Chemikers nicht-positivistisch.

Albert Einstein hat mehrfach darauf hingewiesen, wie positivistische Befangenheit lange Zeit Ernst Mach und Wilhelm Ostwald daran hinderte, die Bedeutung der besonders von Boltzmann entwickelten atomistischen und kinetischen Theorie der Materie zu erkennen. Und wenn Max Planck dem höchst einflußreichen Standpunkt Ernsts Machs gefolgt wäre, daß Wissenschaft die denkökonomische Beschreibung von Sinneswahrnehmungen ist, hätte er im Oktober 1900 seine Arbeiten zur Hohlraumstrahlung abschließen können. Er hatte eine Formel für die Intensitätsverteilung gefunden, die allen positivistischen Kriterien (falsifizierbar, „denkökonomisch“, nicht-spekulativ) genügte. Bekanntlich hat die Geschichte eine andere Wende genommen. Der Positivismus war gewiß ein retardierendes Moment, aber die Wissenschaft ist über ihn hinweggegangen. Ohne die Kategorie

des Fortschritts kommt man in der Wissenschaft nicht aus: „Morgenröte der Neuzeit. Es wird Tag in der Quantentheorie“ schrieb Pauli im Februar 1927 an Heisenberg, als dieser ihm die Herleitung seiner Unbestimmtheitsrelation vorlegte. Aber noch 20 Jahre vorher bezweifelte Wilhelm Ostwald die Existenz der Atome! Über die Denkhaltung vieler Physiker und Chemiker der 20er Jahre schrieb der amerikanische Physiker F. J. Dyson: „Sie hatten sich daran gewöhnt, Theorien über das Innere der Atome eher als zur Metaphysik denn zur Physik gehörig anzusehen. Sie verschlossen sich instinktiv gegen jede Information, die ein Gebiet betraf, das jahrhundertlang die Domäne von Scharlatanen und Philosophen gewesen war“<sup>17)</sup>. Es wäre der Mühe wert, die Geschichte der theoretischen Physik und Chemie im 20. Jahrhundert daraufhin zu untersuchen, in welchem Ausmaß und in welcher Weise der Positivismus und seine Neben- und Nachfolge-Strömungen (Instrumentalismus, Falsifikationsdogmatismus) den wissenschaftlichen Fortschritt behindert hat. Zu einem großen Teil geht auf sein Schuldkonto auch die temporäre Folgelosigkeit der großen Pionierarbeiten von Heitler-London, Hund, Mulliken und Hückel. Der „chemische“ Weitblick und Spürsinn des Physikers Niels Bohr war es, der 1928 Erwin Hückel's Interesse auf die Keimzelle der organischen Quantenchemie, die C=C-Doppelbindung hinlenkte. Leider aber hat dieses großartige Beispiel eines „Mutes zur Inkompetenz“ zumindest zeitweise keine Schule gemacht. Obwohl nämlich Erich Hückel ab 1931 mit außerordentlichen, auch chemisch höchst relevanten Erfolgen seiner MO-Theorie aufwarten konnte, haben sich viele Jahre viele Physiker und Chemiker für „inkompetent“ erklärt. Hückel schreibt selbst: „Ich stand also zwischen zwei Stühlen, der Physik und der Chemie, die für mich nicht in Frage kamen, und dazwischen vor dem Nichts. So waren auch alle Versuche, eine Assistentenstelle oder gar eine Professur zu erlangen, vergeblich. Überall stieß ich auf Ablehnung, trotz aller Bemühungen Debyes“<sup>18)</sup>. Man vergleiche dieses Zitat mit folgendem wesentlich älteren Befund von Friedrich Engels: „So erklären sich Physik und Chemie an dem Berührungspunkte der Molekular- und der Atomwissenschaft beide inkompetent,

während gerade da die größten Resultate zu erwarten sind<sup>19)</sup>. Trotz alledem: Das aus positivistischen und empiristischen Quellen gespeiste „sich inkompetent erklären“ hat den Fortschritt der theoretischen Chemie nicht aufhalten können.

### Mathematik - Theorie - Experiment

Ich möchte abschließend auf die Rolle der Mathematik und das Verhältnis Theorie - Experiment in der Chemie bzw. Physik eingehen.

Im allgemeinen sind Naturwissenschaftler der Auffassung, daß die Mathematik ein „Reservoir“ an „Strukturen“ zur Verfügung stellt, die naturwissenschaftlich interpretierbar sind und auch als Material zur Stiftung neuer Theorien verwandt werden. Hierbei sind aber zwei Aspekte wichtig. Der eine ist wohlbekannt und beruht auf der Gefahr, daß mit der „eingekauften“ mathematischen Struktur zuviel physikalisch (chemisch) interpretiert wird. H. J. Treder hat darauf mehrfach hingewiesen<sup>20)</sup>. Ich meine, daß man diese Gefahr nicht dramatisieren soll, auch nicht auf dem hier so aktuellen Gebiet der chemischen Anwendung der Graphentheorie. Man sollte dieser Gefahr aber nicht dadurch Vorschub leisten, daß aus Gründen der „Anschaulichkeit“ vermeintlich „inhaltliche“ Elemente in abstrakte Strukturen hineininterpretiert werden. Anschaulichkeit wird häufig mit Gewöhnung verwechselt und ist dann alles andere als ein „Praxiskriterium“. All dies ist zu bedenken, wenn man sich immun machen will gegenüber einer meiner Meinung nach verhängnisvollen Entwicklung: Das „Strukturdenken“ zu einem „chemischen“ Platonismus ausufern zu lassen. Strukturen sind auch in der Chemie keine „letzte Gegebenheiten“ sondern Hilfsmittel beim „Aufsteigen vom Abstrakten zum Konkreten“ innerhalb des Widerspiegelungsprozesses chemischer Objekte und Prozesse.

Der zweite Aspekt besteht in folgendem: Ich glaube nicht, daß die Bedeutung mathematischer Modelle, die sich schon dadurch durchsetzen, daß sie physikalisch und chemisch außerordentlich anpassungsfähig und anwendungsfreundlich sind (wie z. B. Graphentheorie), darin besteht, daß sie nur „ele-



gantere" Versionen üblicher quantenchemischer Näherungsverfahren liefern. Kritiker der „chemischen Graphentheorie“ (aber vielleicht auch einige Anwender), sehen diese nur aus dem Blickwinkel der beiden „outputs“ der 4+n-Buchstaben-Quantenchemie (INDO, MINDO, NEMO, SPINDO etc. etc.), nämlich der Eigenwerte und Eigenfunktionen von Säkularproblemen. Dies führt vielleicht nicht gerade zu Betriebsblindheit, aber vielleicht zu Betriebskurzsichtigkeit. Wenn man gegenüber der Realität neue Standpunkte einnimmt (und ich glaube, daß die topologische Chemie ein solch neuer Standpunkt ist), so sieht man häufig neue Horizonte und bisher „anders gesehene“ Konturen aus neuem Blickwinkel. Ich nenne aus meinen eigenen Arbeitserfahrungen zwei Beispiele, die zeigen, wie neue mathematische Konzeptionen nicht nur bekannte Methoden und Zusammenhänge „eleganter“ und auch praktikabler erscheinen lassen sondern auch alte (oder auch nur alt erscheinende) Einsichten vertiefen und neue Einsichten schneller und rationeller vermitteln. Es sind dies die spieltheoretische Fassung der Populationsanalysen der Quantenchemie und die algebraische Behandlung der sogenannten „Inkrementproblematik“<sup>21)</sup>. Ich gehe hier nur auf das erste Beispiel ein: Das mathematische Modell besteht darin, ein iteratives EHT-MO-Verfahren mit irgendeiner (z. B. Mulliken'scher) Populationsanalyse spieltheoretisch zu formulieren und zu lösen, was, wie in<sup>22)</sup> gezeigt wurde, relativ leicht gemacht werden kann. Dies ist zwar ein vielleicht manchem überraschend erscheinender Tatbestand, vermittelt aber so noch keine neue Einsicht in die vorliegende Problemlage. Dies geschieht erst, wenn man sich überlegt, warum und wie die Formulierung als Zwei-Personen-Nullsummenspiel hier überhaupt erfolgreich ist und führt schließlich zu der an dieser Stelle nur angedeuteten Einsicht, daß der relevante MO-Formalismus mit einer Populationsanalyse (ohne die er gar nicht funktioniert) bereits selbst der Natur eine Spielsituation einschließlich der Spielregeln aufprägt. Alles weitere, so „Strategie“ und „Wert“ des Spiels (hier Orbital-Konfiguration bzw. -Ladun-

gen) ist dann festgelegt. Mit anderen Worten: Hier wird in einer ganz anderen „Beleuchtung“ deutlich, was an einem MO-Formalismus wirklich „input“ bzw. „output“ ist, und dies ist bei der kritischen Einschätzung quantenchemischer Näherungsverfahren doch zweifellos nützlich. Aber auch dieser Aspekt ist noch nicht das Wesentliche. Am wichtigsten erscheint mir folgende Konsequenz der sogenannten „Spiele gegen die Natur“ im Sinne von Vorobjow<sup>23)</sup>, wenn sie in dem aufgezeigten quantenchemischen Rahmen geführt werden: Gerade die Anwendung der Spieltheorie zeigt nämlich, daß die oft geschmähten „halbempirischen“ Verfahren der Quantenchemie eben mehr sind als nur Spiele im Rahmen eines „erfundnen“ Modells mit mehr oder weniger willkürlichen Spielregeln. „Spiele gegen die Natur“ haben nämlich die Besonderheit, daß ihr Nutzen für einen Erkenntnisgewinn nur dann möglich ist, wenn sie – wie in<sup>23)</sup> gezeigt wurde – eine Spielsituation repräsentieren, bei der nur ein Teil der „Spielregeln“ (und der dann festgelegten „Strategie“) dem einen Spieler bekannt sind. Dieser Teil repräsentiert gewissermaßen die in dem betreffenden Fall bekannten und relevanten „Naturgesetze“. Der andere Teil wird durch „Probe-Spielregeln“ simuliert. Das entscheidende besteht nun darin, daß man aus diesem vermeintlichen Zirkel herausgeführt wird, wenn die sich ergebenden integralen Strategien und Werte des Spiels an Hand der Erfahrung überprüft werden können.

Hier spiegelt sich meines Erachtens nach sehr erhellend das Wesen quantenchemischer Näherungsverfahren und Modelle wieder, nicht nur ihre Bedingungen und Begrenzungen, sondern auch ihr enormer heuristischer Wert. Im übrigen erscheinen mir diese Zusammenhänge auch als eine überzeugende Widerlegung jener neueren Varianten eines „Neo-Neo-Positivismus“, die Naturwissenschaft als Erfindung bzw. „Konstitution“ von Spielregeln bzw. Modellen interpretieren. Es ist immer wieder – und sehr zu unrecht – darauf hingewiesen worden, daß man die mathematische Behandlung chemischer Probleme nicht mit ihrer Quantifizierung verwechseln

soll und vor allen den qualitativen Aspekt nicht überschen darf. Dabei hat in letzter Zeit der Begriff „Computerchemie“ einen diskreditierenden Beigeschmack erhalten, der bei Beachtung der hier vorgestellten Gesichtspunkte völlig deplaciert ist. Zum einen wird übersehen, daß z. B. die mathematischen Grundlagen von Computer-Syntheseprogrammen (so die algebraische Speicherung von Molekülgerüsten) auch tiefliegende „qualitative“ Aspekte der Mathematik umfassen, andererseits zeichnet sich heute schon ab, daß eine Reihe von Reaktionsproblemen mit sehr hohem Komplexitätsgrad prinzipiell nur auf dem Weg der Computerchemie gelöst werden kann - in einer gewissen Analogie zum „Computer-Beweis“ des 4-Farbenproblems. Auf die praktischen Erfolge von chemischen „Großprogrammen“ brauche ich hier nicht hinzuweisen; ich erwähne nur die Arbeiten von Ugi und Mitarbeitern und das München'er EROS-Programm sowie das in Harwell entwickelte FACSIMILE-Programm zur Lösung numerischer Probleme, die bei der Integration großer Systeme gekoppelter steifer Differentialgleichungen auftreten<sup>24)</sup>, was eine vielfältige Anwendung bei der Analyse zeitlicher Phänomene oder räumlicher chemischer Verteilungen (an Oberflächen oder als dissipative Strukturen) gestattet.

Nach dieser „Lanze für die Computerchemie“ möchte ich eine ganz persönliche Antwort auf eine Frage geben, auf die ich in<sup>31)</sup> ausführlich eingegangen bin. Die Frage lautet: Wenn es so etwas wie „den bedeutendsten Beitrag zur theoretischen Chemie der letzten 30 Jahre“ gibt, welchen würden Sie nennen? Meine Antwort lautet: Die Arbeiten Ruedenbergs zur physikalischen Natur der chemischen Bindung. Meine Gründe für diese Antwort: Ruedenbergs Arbeiten haben jahrelange, fast universell verbreitete Mißverständnisse über das Wesen der chemischen Bindung aufgeklärt und sind, wie ich meine, auf den Kern dieses Problems gestoßen.

Ich schließe mit einigen Hinweisen auf die sich aus all dem ergebende neue Qualität des Verhältnisses von Theorie und Experiment in der Chemie. Dazu sei bemerkt, daß es wenig hilfreich ist, (die moderne „Theoretische Chemie“ dagegen

diskreditierend) wenn man nützliche aber häufig auch versagende „Regeln“ modellartigen Charakters als „Theorien“ serviert. Dies gilt z. B. für die von Gillespie selbst vorgelegte Theorie <sup>25)</sup> seiner in begrenztem Rahmen durchaus nützlichen „VSEPR“-Regeln. Dieser Tatbestand sowie auch die Notwendigkeit, die Woodward-Hoffmann-Regeln wegen der zahlreichen Ausnahmen durch Halevis „OCAMS“-Konzept (Orbital Correspondence Analysis in Maximum Symmetry <sup>26)</sup>) zu ergänzen, soll nicht den heuristischen Wert „nichtnumerischer“ Modelle schmälern.

„Dichte“ Theorien der Physik und Chemie haben vor allem die Eigenschaft, daß sie zwischen Experiment und Theorie einen beiderseitigen, intensiven Innovationsimpuls erzeugen, der wiederum eine häufig dramatische Neu- und Weiterentwicklung experimenteller Techniken auslöst (um nur einige Stichworte zu nennen: Photoelektronenspektroskopie, Matrixisolationstechnik, Jahn-Teller-Aufspaltungen und Tieftemperatur-Spektroskopie, Kurzzeitspektroskopie, Multiphotoneneffekte, Zweiwellenlängen-Photometrie).

Die Entwicklung der theoretischen Chemie wird nicht das Experiment in den Hintergrund treten lassen. Das Gegenteil ist der Fall - ebenso wie bei der Entwicklung der theoretischen Physik.

Zwei Beispiele sollen noch die Notwendigkeit einer immer enger werdenden Zusammenarbeit von Theoretikern und Experimentatoren illustrieren. Das eine Beispiel stammt wieder aus meiner Arbeitsgruppe und zeigt, wie verhängnisvoll sich die „Entfremdung“ von Theorie und Experiment auswirken kann: Seit etwa 10 Jahren werden in vielen Arbeitsgruppen in der Welt mit sehr teuren kommerziellen Geräten magneto-optische Untersuchungen durchgeführt. Publiizierte MCD-Spektren wurden „tauf frisch“ interpretiert und in manchen Fällen haben Quantenchemiker ihre Verfahren an Hand dieser Daten „getestet“. Kürzlich entdeckte mein Mitarbeiter M. von Löwis <sup>27)</sup> einen häufig sehr wesentlichen feldrichtungsunabhängigen Anteil am Faradayeffekt, den übrigens jeder „Besitzer“ eines MCD-Gerätes hätte finden können,

wenn er einmal die Feldrichtung seines Gerätes umgepolt hätte. Fatalerweise bringen nun die durch diesen Effekt verfälschten Daten die Tatsache mit sich, daß die erwähnten quantenchemischen „Test“-Publikationen reine Makulatur sind. Ein Beispiel dafür, wie die „Zusammenarbeit“ von Theorie und Experiment nicht aussehen darf!

Ein weiteres, wesentlich tiefer liegendes Beispiel liefert die Theorie der optischen Aktivität  $R_{ij}$  eines Übergangs zwischen Molekülzuständen  $i$  und  $j$ , wobei  $R_{ij}$  proportional

$\langle i | \bar{m} | j \rangle \langle j | \bar{r} | i \rangle$  ist ( $\bar{m}$  bzw.  $\bar{r}$  magnetischer bzw. elektrischer Momentoperator).

Üblicherweise können  $\bar{m}$ ,  $\bar{r}$ ,  $i$  und  $j$  gruppentheoretisch klassifiziert werden und mit Hilfe der Klasseigenschaften „gerade“ bzw. „ungerade“ kann dann bei einem Molekül mit Symmetriezentrum gezeigt werden, daß eines der genannten Matrixelemente Null sein muß. Durch welche Voraussetzungen ist das „üblicherweise“ des letzten Satzes aber wirklich determiniert? Dieser Frage ist in den letzten Jahren R. G. Woolley<sup>28)</sup> nachgegangen und dabei von einem sehr allgemeinen Standpunkt (ohne Born-Oppenheimer-Näherung) zu der sehr dramatischen Schlußfolgerung gekommen, daß die optische Aktivität (aber auch andere wohlvertraute „Moleküleigenschaften“, die immer eine definierte „Molekülgestalt“ zur Grundlage haben) keine Eigenschaft einzelner Moleküle ist.

Häufig macht man sich nicht genügend klar, daß die für die Symmetrieklassifizierung wesentliche Born-Oppenheimer-Näherung nicht nur durch ihren Näherungscharakter problematisch ist, sondern vor allem durch die konzeptionell verschiedene Behandlung von Elementarteilchen im Hinblick auf das quantenmechanische Lokalisierbarkeitsproblem. Was berechtigt vom Standpunkt der Theorie dazu, Kerne wie Billardkugeln zu behandeln, Elektronen jedoch nicht? Wie dem auch sei (die Meinungen dazu sind sehr kontrovers): Wir werden in den nächsten Jahren Antworten auf diese und ähnliche Fragen erhalten, da sich zur Zeit sehr interessante Entwicklungen auf dem Gebiet der experimen-

tellen Untersuchung einzelner Moleküle anbahnen (z. B. die Atom- und Molekül-Holographie mittels Elektronenstreuung<sup>29)</sup>).

Sicher werden dann auch die Methoden der mathematischen Chemie noch weiter verfeinert werden müssen und wahrscheinlich einen noch höheren Abstraktionsgrad aufweisen.

100 Jahre „mathematische Chemie“: Wo stehen wir heute? Vielleicht hat Max Planck<sup>30)</sup> darauf die beste Antwort gegeben, (ich habe in seinem folgenden Ausspruch das Wort „physikalisch“ durch das Wort „chemisch“ ersetzt): „Angesichts dieser eigentümlich schwierigen Lage, in welche gegenwärtig die theoretisch-chemische Forschung geraten ist, läßt sich gewiß ein Gefühl des Zweifels nicht ohne weiteres abweisen, ob die Theorie mit ihren radikalen eingeführten Neuerungen sich wirklich auf dem richtigen Wege befindet. Die Entscheidung dieser verhängnisvollen Frage hängt einzig und allein davon ab, ob bei der unablässig fortschreitenden Weiterarbeit am chemischen Weltbild der notwendige Kontakt desselben mit der Sinnenwelt hinlänglich gewahrt bleibt. Ohne diesen Kontakt wäre auch das formvollendetste Weltbild nichts als eine Seifenblase, die beim ersten Windstoß zerplatzen kann. . . . Denn in der steten Wechselwirkung zwischen experimenteller und theoretischer Forschung, die immer zugleich Antrieb und Kontrolle ist, wird auch in Zukunft die sicherste, die einzige Gewähr liegen für den gedeihlichen Fortschritt der chemischen Wissenschaft“.

#### Literatur

- 1) K. Figala gibt eine instruktive Übersicht in „Chemie in unserer Zeit“ 12, 101 (1978)
- 2) I. Kant: Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft, Riga 1786
- 3) W. Haberditzl: Z. f. Chemie 18, 353 (1978)
- 4) R. Rochhausen (Hrsg.): Die Klassifikation der Wissenschaften als philosophisches Problem; Dt. Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1968

- 5) H. Laitko u. W. D. Sprung: Chemie und Weltanschauung; Urania-Verlag, Leipzig 1970
- 6) The Encyclopaedia of Ignorance; edited by Ronald Duncan and Miranda Weston-Smith; Pergamon-Press, Oxford
- 7) W. Strube: Die Chemie und ihre Geschichte; Akademie-Verlag, Berlin 1974  
H. Weißbach: Strukturdenken in der organischen Chemie; Dt. Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1971
- 8) D. Wittich: Eine aufschlußreiche Quelle für das Verständnis der gesellschaftlichen Rolle des Denkens von Th. S. Kuhn; Dt. Z. f. Philosophie 26, 105 (1978)
- 9) Th. S. Kuhn: Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen; Frankfurt a. Main 1973
- 10) J. Piaget: Interdisciplinarity, Problems of Teaching and Research in Universities; OECD, Paris 1972
- 11) W. Haberditzl: Spektrum 9, H. 12 (1978)
- 12) F. Kaschluhn: Wiss. Z. d. Humboldt-Univ. Berlin, Math.-Nat. Wiss. Reihe 26, 83 (1977)
- 13) H. Primas: J. Math. Biology 4, 281 (1977)
- 14) H. Primas: Classical Observables in Molecular Quantum Mechanics, I. The Universally Valid Quantum Mechanics (Reprint S. I, 3-19)
- 15) W. Haberditzl: Wissenschaft und Fortschritt 21, 220 (1971)
- 16) H. Primas: Theoret. Chim. Acta 39, 127 (1975)
- 17) F. J. Dyson: Sci. American 199, 80 (1958)
- 18) E. Hückel: Ein Gelehrtenleben; Verlag Chemie, Weinheim 1975
- 19) F. Engels: Marx-Engels-Werke, Bd. 20, S. 551
- 20) H. J. Treder: Philosophische Probleme des physikalischen Raumes; Akademie-Verlag, Berlin 1974
- 21) W. Haberditzl: in „Theory and Applications of Molecular Diamagnetism“, John Wiley & Sons 1976
- 22) W. Haberditzl u. H.-G. Bartel: Chem. Physics Letters 19, 432 (1973)

- 23) N. N. Vorobjow: Grundfragen der Spieltheorie und ihre physikalische Bedeutung; Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967
- 24) E. M. Chance, A. R. Curtis, I. P. Jones u. C. R. Kirby: Report AERE-R 8775 (HMSO, 1977)
- 25) R. J. Gillespie: Molekülgeometrie; Weinheim 1975
- 26) E. A. Halevi: Angew. Chem. 88, 664 (1976)
- 27) M. von Löwis of Menar: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 80, 1365 (1976)
- 28) R. G. Woolley: J. Amer. Chem. Soc. 100, 1073 (1978); Adv. Phys. 25, 27 (1976)
- 29) M. Fink: Physikal. Blätter 31, 396 (1975)
- 30) M. Planck: Das Weltbild der neuen Physik; 16. Aufl., J. A. Barth, Leipzig 1967
- 31) W. Haberditzl: Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR 20, 193 (1973)