

Walther Nernst und die Entwicklung der Physikalischen Chemie

Gerhard Ertl*

Nernst, Walter · Physikalische Chemie ·
Thermodynamik · Wissenschaftsgeschichte

Walther Nernst (Abbildung 1), einer der Wegbereiter der Physikalischen Chemie, wurde am 25. Juni 1864 in Briesen (damals Westpreußen) geboren. Zu seinem 100. Geburtstag wurde an seiner vormaligen Wirkungsstätte an der Humboldt-Universität Berlin eine Gedenktafel angebracht (Ab-

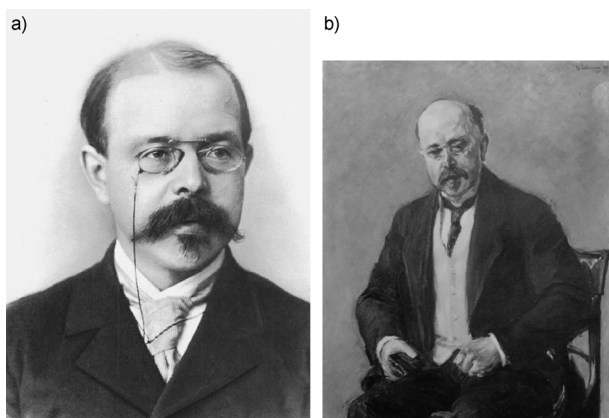


Abbildung 1. Walther Nernst (1864–1941): a) in jungen Jahren und b) auf einem Gemälde von Max Liebermann (gemalt 1912, verschollen 1945).

Abbildung 2), die an seine bedeutendste wissenschaftliche Leistung, die Entdeckung des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik, erinnern sollte. Leben und Werk dieses herausragenden Gelehrten wurden bereits in vielfältiger Weise ausführlich beschrieben,^[1–4] sodass sich der vorliegende Essay im Wesentlichen auf sein Wirken zu seiner Zeit und die daraus folgende Entwicklung der Physikalischen Chemie konzentrieren soll.

Wie war es um die Disziplin bestellt als Nernst sich anschickte, an seine berufliche Zukunft zu denken? Hierzu soll der berühmte Physiologe und Mitbegründer der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin (der Vorgängerorganisation der Deutschen Physikalischen Gesellschaft) Emil du Bois-Reymond zitiert werden, der in einer Rede an der Preußischen Akademie der Wissenschaften am 29. Juni 1882 ausführte:^[5]

[*] Prof. Dr. G. Ertl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: ertl@fhi-berlin.mpg.de

IM JAHRE 1905 ENTDECKTE
WALTHER NERNST
IM VERLAUF SEINER IN DIESEM
SAALE GEHALTENEN VORLESUNG
DEN 3. HAUPTSATZ
DER THERMODYNAMIK.
DIE HUMBOLDT-UNIVERSITÄT
GAB 1964, IM JAHRE
DES 100. GEBURTSTAGES
DES GROSSEN GELEHRTEN,
DIESEM HÖRSAAL DEN NAMEN
**WALTHER-NERNST-
HÖRSAAL**

Abbildung 2. Gedenktafel am vormaligen Institut von Walther Nernst an der Humboldt-Universität Berlin.

„Im Gegensatz zur modernen (d. h. derzeitigen) Chemie kann man die physikalische Chemie die Chemie der Zukunft nennen... Gilt doch von der modernen Chemie auf ihrer Höhe noch, was Kant von der Chemie seiner Zeit sagte. Sie ist eine Wissenschaft, aber nicht Wissenschaft; in dem Sinne nicht, in welchem es überhaupt Wissenschaft gibt, nämlich im Sinne des zur mathematischen Mechanik gediehenen Naturerkenntnis... Wissenschaft in jenem höchsten menschlichen Sinne wäre Chemie erst, wenn wir die Spannkraft, Geschwindigkeiten, labilen und stabilen Gleichgewichtslagen der Teilchen ursächlich von der Art durchschauen wie die Bewegungen der Gestirne. Hierin ist freilich die Astronomie der Chemie weit voraus, welche in abwartender Entsagung auf einer Stufe verharrt, noch unter der der Astronomie zu Kopernikus' und Keplers Zeiten“.

Dabei gab es in der Zeit bereits Ansätze zur Anwendung von Methoden der Physik auf Probleme der Chemie. Hier seien nur der Chemiker Bunsen und der Physiker Kirchhoff in Heidelberg genannt. Der Anführer der neu aufkommenden Disziplin der Physikalischen Chemie war Wilhelm Ostwald (Abbildung 3), der um 11 Jahre älter als Nernst war und zunächst in Riga und dann ab 1887 in Leipzig eine große Schule aufbaute. Neben zahlreichen grundlegenden Entdeckungen,



Abbildung 3. Wilhelm Ostwald (1853–1932).

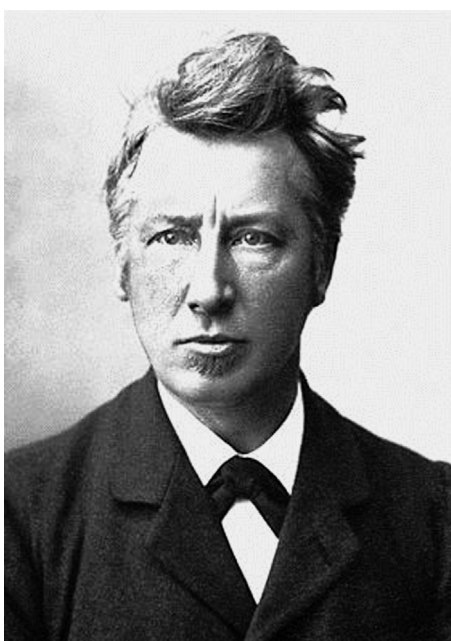


Abbildung 4. Jacobus Henricus van 't Hoff (1852–1911).

die zum Teil auch heute noch mit seinem Namen verbunden sind, konnte er die Katalyse als Phänomen der Reaktionsgeschwindigkeit (d. h. der Kinetik) erklären und wurde damit 1909 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Neben ihm ist in erster Linie der etwa gleichaltrige Holländer Jacobus Henricus van 't Hoff (Abbildung 4) zu nennen, der 1901 den ersten Chemie-Nobelpreis für seine Arbeiten zur chemischen Dynamik und zum osmotischen Druck erhielt und ab 1886 Professor in Berlin war. Sein Name ist außerdem jedem Chemiestudenten über die nach ihm benannte Gleichung zur



$$\text{Gleichgewicht: } \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} = K(p, T)$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{Van 't Hoff}$$

Abbildung 5. Die Van 't Hoff'sche Gleichung zur Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K von der Reaktionsenthalpie ΔH .

Temperaturabhängigkeit der Konstante eines chemisches Gleichgewichts (Abbildung 5) bekannt. Hier stoßen wir erstmalig auf den Versuch der von du Bois-Reymond geforderten Quantifizierung eines „stabilen (chemischen) Gleichgewichts“: Die einer kalorischen Messung zugängliche Reaktionsenthalpie ΔH ermöglicht die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K . Bei der Integration der Gleichung verbleibt eine unbekannte Integrationskonstante, sodass eine Absolutbestimmung von K auf diesem Wege (d. h. allein aufgrund von kalorischen Daten) nicht möglich ist. Hierzu war erst die Entdeckung des 3. Hauptsatzes durch W. Nernst erforderlich.

Das Dreigestirn der Gründerväter wird vervollständigt durch den Schweden Svante Arrhenius (Abbildung 6), der



Abbildung 6. Svante Arrhenius (1859–1927).

1903 mit dem Nobelpreis für seine Arbeiten zur Dissoziation von Salzen in Ionen in Lösung ausgezeichnet worden war. Diese Vorstellung war zum Zeitpunkt seiner Dissertation (1884) revolutionär, sodass er zunächst keine richtige Anstellung fand, aber mit einem Reisestipendium die wichtigsten Laboratorien in Europa kennenlernen konnte. So begegnete er 1887 in Würzburg bei Friedrich Kohlrausch auch Walther



Abbildung 7. Die Arbeitsgruppe von F. Kohlrausch in Würzburg im Frühjahr 1887. Stehend, von links: Heydweiler, Rasch, Arrhenius, Nernst. Sitzend, von links: Palazzo, F. Kohlrausch, Sheldon.



Abbildung 8. Die Arbeitsgruppe von Ludwig Boltzmann an der Universität Graz im Herbst 1887. Stehend, von links: Nernst, Streintz, Arrhenius, Riecke. Sitzend, von links: Aulinger, von Ettinghausen, Boltzmann, Klemencic, Hausmanninger.

Nernst, wo dieser nach Studienaufenthalten in Zürich, Berlin und Graz tätig war (Abbildung 7). Im Sommer 1887 reisten die beiden Freunde wieder nach Graz in das Institut von Ludwig Boltzmann (Abbildung 8), wo Nernst zusammen mit dessen Assistenten Albert von Ettinghausen zuvor den nach beiden benannten Effekt entdeckte hatte, der darauf beruht, dass (ähnlich wie beim Hall-Effekt) ein von einem Wärmestrom durchflossener metallischer Leiter unter dem Einfluss eines Magnetfeldes eine Spannung aufbaut. Mit dieser Arbeit wurde er dann auch noch im gleichen Jahr in Würzburg promoviert. Zuvor hatte er in Graz auch Wilhelm Ostwald kennengelernt, von dem ihm Arrhenius bereits vorgeschwärmt hatte. Ostwald hatte soeben einen Ruf nach Leipzig auf den zur damaligen Zeit einzigen Lehrstuhl für Physikalische Chemie erhalten und bot Nernst dort eine Assistentenstelle an, die dieser freudig annahm. Nernst war für das Praktikum zuständig, aber da sich dafür zunächst nur zwei Teilnehmer einfanden, blieb ihm genügend Zeit für die eigene Forschung.

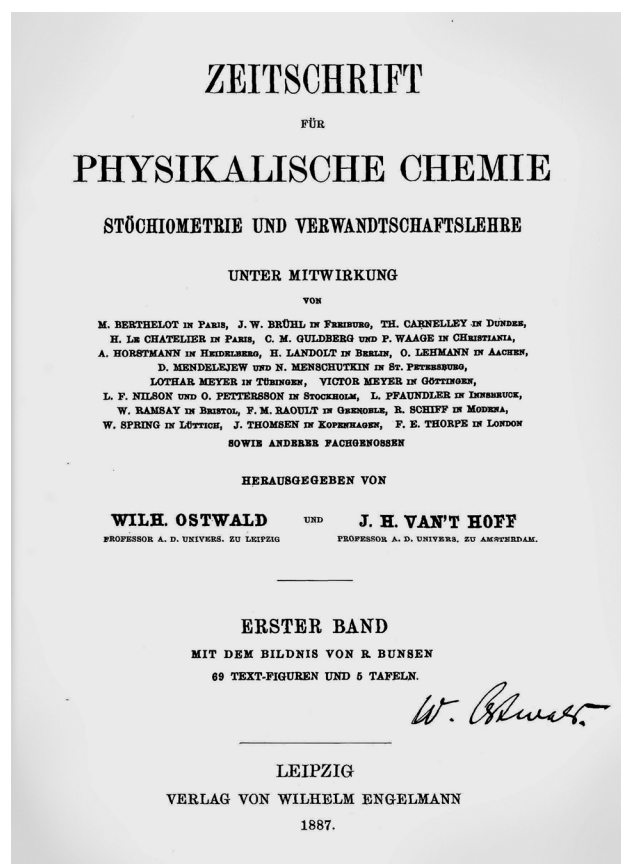


Abbildung 9. Das Titelblatt des ersten Heftes der von Van 't Hoff und Ostwald im Januar 1887 herausgegebene *Zeitschrift für Physikalische Chemie*.

Zur gleichen Zeit begründete Ostwald mit Van 't Hoff zusammen die *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (Abbildung 9), das älteste Publikationsorgan dieser Disziplin, das bis auf den heutigen Tag weitergeführt wird.

Ausgelöst durch die Arbeiten von Arrhenius und Van 't Hoff richtete sich das Interesse Ostwalds damals in erster Linie auf die Erforschung der Ionen und deren elektrochemischen Eigenschaften, sodass er auch seinen Assistenten Nernst auf dieses Gebiet lenken wollte. In seinen Memoiren vermerkt er hierzu:^[7] „*Ich bin natürlich nicht berechtigt, zu behaupten, daß durch dieses Gespräch im Eckzimmer des alten Instituts der erste Keim für jene Gedankenreihe entstand. Doch hatte ich damals den Eindruck, es handele sich für Nernst um Vorstellungen, denen er sich nicht ohne einen inneren Widerstand hingeben wollte.*“

Ostwald schlug Nernst zunächst vor, die Bildungswärmen von Quecksilbersalzen zu bestimmen, um eine zuvor von Helmholtz aufgestellte Beziehung zwischen Bildungswärme und elektromotorischer Kraft (EMK) in einer galvanischen Zelle zu verifizieren.^[8] Die Existenz der Ionen blieb weiterhin das dominierende Thema, und bezeichnenderweise wird die Beeinflussung Nernsts durch Ostwald noch weiter unterstrichen durch eine nachfolgende Publikation („Über freie Ionen“),^[9] die unter beider Namen firmiert. Aber Nernst (der sich eigentlich als Physiker fühlte) hatte inzwischen an der Elektrochemie ein derartiges Interesse gefunden, dass er in

einer monumentalen Arbeit^[10] die thermodynamischen Grundlagen dieses Faches schuf und sich damit auch als 25-jähriger habilitierte. Die Nernstsche Gleichung über die Konzentrationsabhängigkeit der EMK dürfte auch heute noch jedem Chemiestudenten bekannt sein.

Nernst trat nun aus dem Schatten Ostwalds heraus und ging nach Göttingen, wo er 1890, neben Paul Drude, Assistent am Physikalischen Institut und ein Jahr später Extraordinarius für Physikalische Chemie wurde.

Inzwischen war Nernst zu einer gewissen Berühmtheit gelangt, sodass man auch an anderen Orten an ihm interessiert war. Um seine Abwanderung aus Göttingen zu vermeiden, wurde er dort 1894 zum ordentlichen Professor ernannt mit der Zusage, dass für ihn ein Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie (das erste seiner Art!) errichtet werden würde. Im gleichen Jahr erfolgte auch die Gründung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft durch Ostwald, Van 't Hoff, Nernst und andere, die 1902 in Deutsche Bunsengesellschaft für Angewandte Physikalische Chemie umbenannt wurde und seit 1936 den heutigen Namen ohne den Zusatz „Angewandte“ trägt. Nernst war von 1905–1908 deren Erster Vorsitzender, wurde später Ehrenmitglied und mit der Bunsen-Denk Münze geehrt. Etwas später (1898) erhielt auch Ostwald in Leipzig – der bis dahin Direktor des 2. Chemischen Instituts war – sein eigenes Institut für Physikalische Chemie. In der Folgezeit wurden an zahlreichen Hochschulen Lehrstühle für Physikalische Chemie und Elektrochemie eingerichtet; 1911 erfolgte die Gründung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem mit Fritz Haber als erstem Direktor, das seit 1953 als Institut der Max-Planck-Gesellschaft dessen Namen trägt. Erst 1919 kam zum Schluss die Universität München, da der dort herrschende Adolf von Baeyer keinen weiteren König neben sich haben wollte. Ein eigener Institutsbau wurde dann auch erst 1932 eingeweiht.

In seiner Festrede^[11] anlässlich der Eröffnung seines Göttinger Instituts führte Nernst aus: „Der heutige Tag bildet einen wichtigen Beweis dafür, das zwischen zwei bisher ziemlich getrennten Wissenschaften eine innige Wiedervereinigung eingetreten ist.“ Die Periode der Trennung veranschlagte er auf 1835–1885: Die Trennung erfolgte, als sich die Methoden und Konzepte der beiden Fächer voneinander entfernten, während die Wiedervereinigung für ihn 1885 einsetzte, als Van 't Hoff's berühmte Arbeit über gelöste Stoffe und Ostwalds erster Band seines großen Lehrbuchs erschienen. Eine klare Definition der beiden Disziplinen gelang ihm aber nicht, vor allem auch weil die Existenz von Atomen zu dieser Zeit noch als Hypothese galt.

Die Forschungsarbeiten während der Göttinger Jahre erstreckten sich auf verschiedene Gebiete der Physikalischen Chemie, konzentrierten sich aber vornehmlich auf die Elektrochemie. In diesen Zusammenhang wurden auch Leitfähigkeitsuntersuchungen an Festkörpern (Oxiden) durchgeführt, was 1897 zur Erfindung der Nernst-Lampe führte. Ein Gemisch aus verschiedenen Oxiden wird bei höheren Temperaturen leitfähig und wird schließlich glühend und emittiert helles Licht. Die auf diesem Prinzip beruhenden Lampen wurden in großer Stückzahl hergestellt (Abbildung 10) und dienten z.B. zur Beleuchtung der Weltausstellung 1900 in



Abbildung 10. Fabrikation von Nernst-Lampen um 1900 bei der AEG. Quelle: Lit. [4], S. 97.

Paris. Ein Nachteil bestand in der Notwendigkeit des Aufheizens, sodass mit der Möglichkeit der Herstellung hochschmelzender Metalldrähte das Ende dieser Technologie nahte. Der endgültige Todesstoß erfolgte durch Nernsts ehemaligen Doktoranden, den Amerikaner Irving Langmuir (Nobelpreis 1932), durch die Füllung der Glühlampen mit einem Schutzgas. Nernst war aber zuvor so geschäftstüchtig, seine Patente insgesamt für eine horrende Summe – man spricht von 1 Million Goldmark! – an die AEG zu verkaufen. Er wurde dadurch ein wohlhabender Mann, wozu auch noch die Heirat mit einer reichen Erbin beitrug, und konnte sich so z. B. das erste Automobil in Göttingen und auch verschiedene Landgüter leisten.

Das Automobil nutzte er dann auch für den Umzug seiner Familie nach Berlin, wo er 1905 einem Ruf als Nachfolger von Hans Landolt auf den Lehrstuhl für Physikalische Chemie folgte.

... die stabilen Gleichgewichtslagen

Die Berechnung der Konstante K für ein chemisches Gleichgewicht auf der Basis von kalorischen Daten (die aus Temperaturmessungen zu gewinnen sind) stellt nicht nur eine Herausforderung für ein quantitatives Theoriegebäude dar, sondern war auch von enormer Bedeutung für die aufkommende Technische Chemie. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K von der Reaktionsenthalpie ΔH über die van 't Hoff'sche Gleichung war schon anhand von Abbildung 5 diskutiert worden, wobei die quantitative Aussage durch eine unbekannte Integrationskonstante limitiert wurde. Explizit lässt sich dies durch Beziehung $RT \ln K = -\Delta G^\circ$ darstellen, wobei ΔG° , die Freie Reaktionsenthalpie (unter Standardbedingungen), sich zusammensetzt aus der Reaktionsenthalpie ΔH° und der Reaktionsentropie ΔS° . Die Entropie $S(T)$ berechnet sich aus der Molwärme C_p über $S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + S_{T=0}$. Nernst stellte nun fest, dass die Differenz ΔS der Entropie zwischen Produkt und Reaktanten bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt verschwindet, d. h. $\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta S = 0$. Nernst kam zu dieser Schlussfolgerung, weil er fand, dass die experimentell ermittelten Differenzen der

Molwärmern für $T \rightarrow 0$ gegen null gehen. Das ist der Inhalt des Nernstschen Wärmesatzes, der nun die Berechnung chemischer Gleichgewichte aufgrund kalorischer Daten (Reaktionswärme und Molwärme) ermöglicht. Dieser Wärmesatz wurde von Max Planck zum 3. Hauptsatz erweitert, wonach die Entropie selbst von idealen, kristallisierten Festkörpern am absoluten Nullpunkt den Wert null annimmt. Bei Zugrundelegung der statistischen Theorie der Entropie $S = k \ln W$ durch Ludwig Boltzmann erscheint diese Folgerung nicht überraschend, aber zur Zeit der Aufstellung des Nernstschen Wärmesatzes waren diese Vorstellungen noch keineswegs allgemein anerkannt; zu ihren Gegnern gehörte unter anderem auch Ostwald.

Zur Überprüfung der Gültigkeit seines Wärmesatzes war Nernst natürlich an experimentellen Daten über chemische Gleichgewichte in der Gasphase interessiert. Dabei stieß er auf eine Reaktion, die zu der Zeit eine erhebliche Aufmerksamkeit genoss, die Bildung von Ammoniak aus den Elementen: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde offenkundig, dass die natürlichen Vorkommen an Stickstoffdünger (Chilesalpeter) bald erschöpft sein würden, wenn es nicht gelänge, das reaktionsträge N_2 -Molekül durch „Stickstoff-Fixierung“ in eine reaktionsfähige Verbindung zu überführen („Brot aus Luft“). In Karlsruhe hatte der dortige Extraordinarius Fritz Haber (Abbildung 11), angeregt durch



Abbildung 11. Fritz Haber (1868–1934).

eine Anfrage aus der Industrie, eine Reihe von Versuchen unternommen, bei denen Barium und Calcium abwechselnd in Nitride und Hydride umgewandelt wurden, wobei Ammoniak gebildet wird.^[13] Die dabei erzielten Ausbeuten waren so unbefriedigend, dass Haber nicht an eine technische Realisierung dachte, wie er auch in seinem zur gleichen Zeit erschienenen Buch^[14] ausführlich erläuterte. Die von ihm angegebenen Daten für das Gleichgewicht stimmten aber nicht mit den Berechnungen von Nernst überein, der noch

wesentlich niedrigere Ammoniakausbeuten erwartete und nun aber eigene Experimente bei höheren Drücken (und damit höheren) Ausbeuten durchführte. Im Anschluss an die Vorstellung dieser Ergebnisse bei der Bunsentagung 1907^[15] kam es zu einer hitzigen Debatte zwischen dem Geheimen Regierungsrat aus Berlin (der zu der Zeit auch noch Erster Vorsitzender der Bunsengesellschaft war) und dem noch weitgehend unbekanntem Extraordinarius aus Karlsruhe, in der Nernst ausführte: „Es ist bedauerlich, daß das Gleichgewicht nach der Seite der viel geringeren Bildung verschoben ist, als man nach den stark unrichtigen Zahlen Habers bisher angenommen hat, denn man hätte wirklich daran denken können, Ammoniak synthetisch herzustellen aus Wasserstoff und Stickstoff. Aber jetzt liegen die Verhältnisse viel ungünstiger.“

Für Nernst war die Sache damit erledigt, nicht aber für Haber. Zusammen mit seinem begabten jungen Mitarbeiter Le Rossignol machte er sich dran, eine neue Apparatur zu bauen, die auch bei höheren Drücken arbeitete, und konnte so nahe an die Nernstschen Werte für das Gleichgewicht kommen.^[16] Schließlich gelang es den beiden, durch weitere Verbesserungen und Wahl eines geeigneten Katalysators am 2. Juli 1909 auf diese Weise Ammoniak zu erzeugen,^[17] woraus Carl Bosch und Alwin Mittasch das großtechnische Haber-Bosch-Verfahren entwickelten, das im September 1913 in Betrieb ging und in Kürze sowohl die Düngemittel- wie die Sprengstoff-Produktion revolutionierte. Fritz Haber, der diesen Erfolg eigentlich der Kontroverse mit Walther Nernst verdankte, wurde dafür 1918 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet, während Nernst 1916 in einem Brief an die BASF schrieb: „Leider gewann ich damals die Auffassung, daß technisch schwer etwas damit zu machen sei“. Auf den Nobelpreis musste Nernst noch etwas warten, bis er ihn 1920 (verliehen 1921) als „Anerkennung für seine thermochemischen Arbeiten“ erhielt. Die Verzögerung hing wohl damit zusammen, dass das Verhältnis der früheren Freunde Arrhenius und Nernst etwa seit 1900 getrübt war.

Wie oben ausgeführt, führt die Beschäftigung mit den Nernstschen Wärmesatz zum Problem der Molwärmern bei tiefen Temperaturen. Nach der klassischen Theorie sollte diese von der Temperatur unabhängig sein, während die Experimente einen Abfall auf null nahelegten. Eine theoretische Erklärung dafür wurde erstmals 1907 von Albert Einstein auf der Grundlage der Quantisierung der Schwingungen im Festkörper vorgeschlagen.^[18] Er nahm dabei an, dass alle Atome mit der gleichen Frequenz schwingen und Übergänge stets mit der Energie $h\nu$ verbunden sind. Dieses lokalisierte Bild wurde später von Debye^[19] auf ein Modell mit gekoppelten Schwingungen übertragen, wodurch wesentlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten bei sehr tiefen Temperaturen erreicht werden konnte.

Die Thermochemie bei tiefen Temperaturen bildete in der Folgezeit dann auch einen der Schwerpunkte der Arbeiten am Nernstschen Institut. Die befriedigende Beschreibung der spezifischen Wärme fester Körper bei tiefen Temperaturen unter Zugrundelegung der von Planck eingeführten – und von ihm zunächst nur als Hilfskonstruktion betrachteten – Quantenhypothese veranlasste Nernst dazu, eine Konferenz der führenden in dieser Frage beschäftigten Wissenschaftler anzuregen, die dann auch im Oktober 1911 auf Einladung des



Abbildung 12. Gruppenbild des 1. Solvay-Kongresses 1911 in Brüssel. Stehend, von links: Goldschmidt, Planck, Rubens, Sommerfeld, Lindemann, de Broglie, Knudsen, Hasenöhr, Hostelet, Herzen, Jeans, Rutherford, Kammerlingh Onnes, Einstein, Langevin. Sitzend, von links: Nernst, Brillouin, Solvay, Lorentz, Werburg, Perrin, Wien, Mme. Curie, Poincaré.

belgischen Industriellen Solvay in Brüssel stattfand (Abbildung 12). In dem umfangreichen Beitrag Einsteins^[20] stellt dieser zunächst das Ergebnis seiner Theorie in den Zusammenhang mit Plancks Strahlungsformel und weist auch auf die Abweichungen zu den experimentellen Daten hin, die er auf die Annahme einer einzigen Schwingungsfrequenz zurückführt. Dabei vermerkt er auch, dass Nernst „alle hierher gehörigen Resultate aus ihrem theoretischen Schattendasein befreite“, obwohl beide nicht durchweg gleicher Meinung seien. Gleichzeitig sagt er aber auch: „Die Schwierigkeiten, welche einer befriedigenden Theorie dieser fundamentalen Vorgänge entgegenstehen, erscheinen zur Zeit unüberwindlich“. Für ihn bestehen die einzigen gesicherten Fundamente einer neuen Theorie in der Energieerhaltung und in Boltzmanns Definition der Entropie durch die Wahrscheinlichkeit.

... die Spannkkräfte

Es musste nun zunächst der atomare Aufbau der Materie geklärt werden, der zu Beginn des 20. Jahrhunderts noch recht umstritten war. Erst die Entdeckung der Interferenz von Röntgenstrahlen 1912 durch Max von Laue (Nobelpreis 1914) eröffnete die Möglichkeit zur Bestimmung der Struktur von Materie bis zu komplizierten biologischen Molekülen, und das Arsenal experimenteller Methoden wurde inzwischen durch die Erschließung weiterer Techniken enorm erweitert, sodass diese Frage heutzutage als im Prinzip gelöst gelten kann.

Die Erklärung der chemischen Bindung und der Energiezustände in Molekülen und Festkörpern musste auf die von Einstein angesprochene Entwicklung der Quantenmechanik warten. Die theoretische Behandlung gelingt im Prinzip durch Lösung der von Erwin Schrödinger (Nobelpreis 1933) entwickelten Gleichung der Wellenmechanik. In der sich als Quantenchemie entwickelnden Teildisziplin wurden zahlreiche Ansätze zur näherungsweise Lösung der Schrödinger-Gleichung entworfen, wobei sich die von Walter Kohn

(Nobelpreis 1998) entwickelte Dichtefunktionaltheorie (DFT) als besonders leistungsfähig erwies. Ein Jahr vor Schrödinger wurde Werner Heisenberg mit dem Nobelpreis ausgezeichnet für die Entwicklung einer alternativen (aber äquivalenten) Quantentheorie, „deren Anwendung u. a. zur Entdeckung der allotropen Formen des Wasserstoff-Moleküls führte“. Hierbei handelt es sich um eine frühe experimentelle Bestätigung der neuen Quantenmechanik: Danach besitzen die beiden Protonen im H₂-Molekül jeweils einen Kernspin, die entweder parallel (ortho-H₂) oder antiparallel (para-H₂) zueinander ausgerichtet sein können. Die Kopplung dieses Drehimpulses mit der Molekülrotation bewirkt, dass die beide allotropen Formen entweder nur mit geradzahigen oder ungeradzahigen Rotationsquantenzahlen auftreten. Die temperaturabhängige unterschiedliche Besetzung dieser Zustände schlägt sich in entsprechenden kleinen Differenzen der Molwärmern bzw. Wärmeleitfähigkeit nieder, wofür der experimentelle Nachweis den beiden jungen Wissenschaftlern Karl-Friedrich Bonhoeffer und Paul Harteck am KWI für Physikalische Chemie in Berlin-Dahlem gelang.^[21]

Für die experimentelle Erfassung der Energiezustände in molekularen Systemen wurde inzwischen ein großes Arsenal von Methoden entwickelt, deren Erläuterung im Einzelnen den Rahmen dieses Essays sprengen würde.

... die Geschwindigkeiten

Die Untersuchung der Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen wurde vor allem von Nernsts Nachfolger Max Bodenstein (Abbildung 13) vorangetrieben. Auf der experimentellen Seite erfolgte unter anderem die Entwicklung von Methoden zur Erfassung immer kürzerer Halbwertszeiten, wie in Abbildung 14 schematisch veranschaulicht: während zu Nernsts Zeiten die Grenze bei etwa 1 s lag, ermöglichte die Entwicklung der Relaxationsmethoden durch Manfred Eigen (Nobelpreis 1967) die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der schnellsten (d. h. diffusionsbestimmten) Re-



Abbildung 13. a) Max Bodenstein (1871–1942) und b) Gedenktafel für Nernst und Bodenstein am vormaligen Berliner Institut, Bunsenstraße 1.

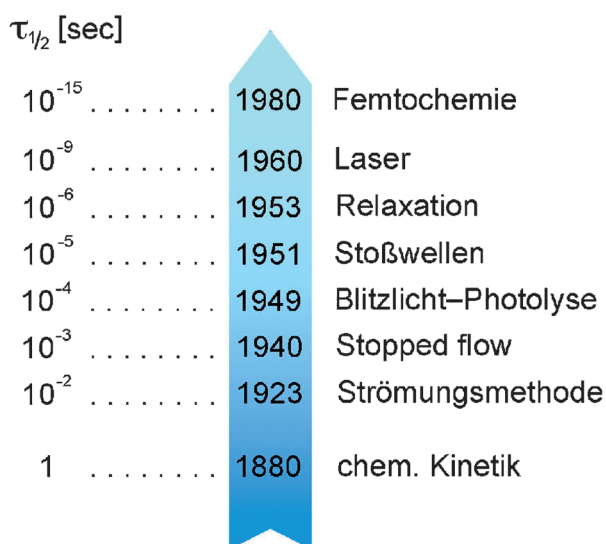


Abbildung 14. Zeittafel für die Entwicklung experimenteller Methoden zur Bestimmung der Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ chemischer Reaktionen.

aktionen in Lösung, und in den 1980er Jahren gelang durch Anwendung von Lasertechniken Ahmed Zewail (Nobelpreis 1999) der Vorstoß bis in den Bereich der Femtosekunden

(10^{-15} s), wodurch Bewegungen von Atomen direkt erfasst werden können. Inzwischen kann mit der Attosekunden-Technik (10^{-18} s) sogar die Bewegung von Elektronen verfolgt werden. Auf der theoretischen Seite erfolgte nach der Entwicklung der Quantenmechanik die Berechnung der potentiellen Energie bei der einfachsten Reaktion, der linearen Umsetzung $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ als Funktion der beiden relevanten Abstände (Abbildung 15) und davon ausgehend die Formulierung der Theorie des Übergangszustands durch Henry Eyring und Michael Polanyi,^[22] ebenfalls am Berliner KWI für Physikalische Chemie. Auf der Basis dieser Theorie entwickelte sich das fruchtbare Gebiet der Reaktionsdynamik, auf dem sowohl vom Experiment (z.B. durch die Molekularstrahl- und Lasertechniken) als auch von der Theorie enorme Fortschritte zum Verständnis chemischer Elementarreaktionen gewonnen werden konnten.

... die labilen Gleichgewichte

Die Regeln für die stabilen thermodynamischen Gleichgewichte in geschlossenen Systemen sind durch die Hauptsätze der Thermodynamik festgelegt, wodurch Nernst durch seinen Wärmesatz den Schlussstein geliefert hat. Daneben können offene Systeme unter stationären Bedingungen (d.h. konstante äußere Bedingungen und Zu- und Abflussraten) als „Fließgewichte“ aber durchaus raum-zeitliche Musterbildung und/oder oszillatorisches zeitliches Verhalten zeigen. Über Beobachtungen dieser Art wurde bereits seit dem 19. Jahrhundert berichtet, wobei die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion eine gewisse Berühmtheit erlangte.^[24] Als Beispiel soll hier die von Bonhoeffer mit seinem Doktoranden Heinz Gerischer untersuchte periodische Kinetik bei der anodischen Auflösung von Kupfer in Salzsäure angeführt werden.^[25] Diese Arbeit wird deshalb hier aufgeführt, weil Bonhoeffer Doktorand von Nernst und der Autor dieses Essays wiederum Doktorand von Gerischer war, wodurch die genealogische Linie aufgezeigt wird. Solche Phänomene sind aber insbesondere auch charakteristisch für die belebte Natur, und in einem vielbeachteten Buch „Was ist Leben?“ warf Erwin Schrödinger 1944 die Frage auf, ob die bekannten physikalischen Gesetzmäßigkeiten ausreichen, auch diese Erscheinungen zu erklären. Er konnte darauf keine befriedigende Antwort liefern und errichtete dennoch mit diesem Buch einen Meilenstein für die Entwicklung der Molekularbiologie. Ein erstes theoretisches Modell für die Musterbildung in der Natur (Morphogenese) wurde von dem berühmten englischen Mathematiker Alan Turing vorgeschlagen, wobei chemische Reaktionen mit Transportvorgängen (Diffusion) zusammenwirken, ohne dass die Annahme neuartiger Gesetzmäßigkeiten erforderlich wäre.^[26] Das vollständige theoretische Gebäude für derartige Strukturbildung in offenen Systemen fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht wurde dann von dem Belgier Ilya Prigogine (Nobelpreis 1977) mit dem Begriff der dissipativen Strukturen^[27] entwickelt. Das mathematische Gebäude besteht in der Kopplung nichtlinearer partieller Differentialgleichungen für die Kinetik mit der Diffusion der an der Reaktion beteiligten Spezies, deren

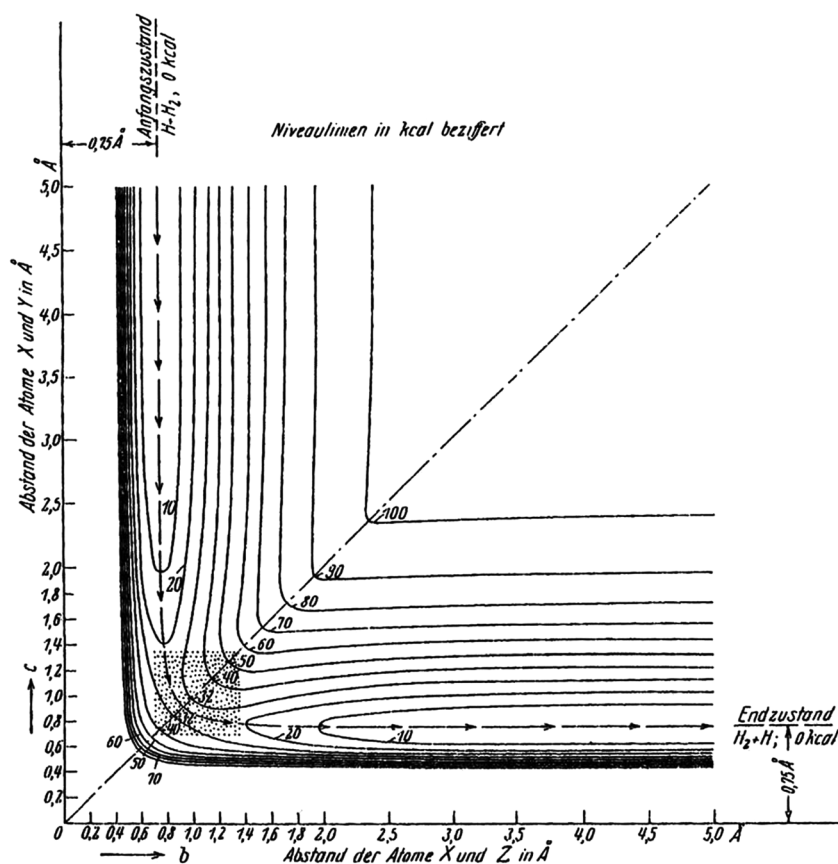


Abbildung 15. Potentialhyperfläche für die Reaktion $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ als Funktion der beiden Abstände b und c nach Eyring und Polanyi.^[22]

Lösungen die beobachtete raum-zeitliche Selbstorganisationen reproduzieren.^[28]

Epilog

Nach der Verleihung des Nobelpreises zog sich Nernst von der Physikalischen Chemie zunehmend zurück. Er wurde Rektor der Berliner Universität, vorübergehend Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und kehrte dann auf einen Physik-Lehrstuhl zurück, da sein vormaliger Lehrstuhl nun mit Bodenstein besetzt war. Er beschäftigte sich mit Astrophysik und der Entwicklung eines elektronischen Klaviers. Ein Photo aus den späteren Jahren (Abbildung 16) zeigt ihn als „Präzeptor“ im Kreise anderer Nobelpreisträger. 1932 wurde er emeritiert und zog sich auf sein Gut Zibelle (Oberlausitz) zurück, wo er am 18. November 1941 starb. Der am Anfang seiner wissenschaftlichen Laufbahn 1882 von du Bois-Reymond aufgestellte Kanon für die Aufgaben der Physikalischen Chemie kann – nicht zuletzt durch die entscheidenden Beiträge Nernsts – gegen sein Lebensende als im Prinzip erfüllt betrachtet werden, sodass Chemie heute als Wissenschaft „im Sinne des zur mathematischen Mechanik gediehenen Naturerkennens“ gelten kann, an deren kompliziertem und vielschichtigem Gebäude zahlreiche Wissenschaftler gearbeitet haben und auch weiterhin noch arbeiten werden. Ein Zitat des großen Hermann von Helmholtz aus der gleichen Zeit ermahnt uns aber zur Bescheidenheit: „Ziel

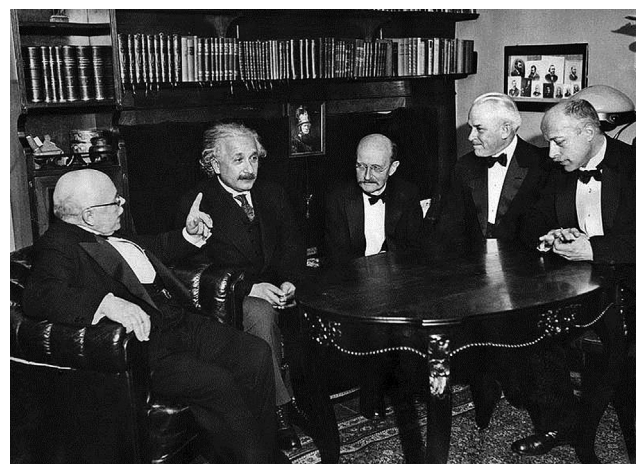


Abbildung 16. Walther Nernst 1931 im Kreise anderer Nobelpreisträger. Von links: Nernst, Einstein, Planck, Millikan und von Laue.

der Naturforschung ist die Bewältigung der uns anfangs fremd gegenüberstehenden Natur durch die logische Kraft des Gesetzes... Jedoch das Gebiet, welches der unbedingten Herrschaft der vollendeten Wissenschaft unterworfen kann, ist leider noch sehr eng.“

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5828–5835
Angew. Chem. **2015**, 127, 5922–5930

-
- [1] K. Mendelssohn, *Walther Nernst und seine Zeit*, Physik, Weinheim, **1976**.
- [2] a) H. G. Bartel, *Walther Nernst*, Teubner, Leipzig, **1989**; b) H. G. Bartel, R. P. Huebener, *Walter Nernst. Pioneer of Physics and Chemistry*, World Scientific, London, Singapore, **2007**.
- [3] U. Schmitt, Universität Göttingen, <http://www.nernst.de>.
- [4] D. K. Barkan, *Walther Nernst and the Transition to Modern Physical Science*, Cambridge University Press, Cambridge, **2011**.
- [5] E. du Bois-Reymond, Rede bei der Leibniz-Sitzung der Preussischen Akademie der Wissenschaften am 29.6.1882, zitiert von W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1887**, *1*, 1.
- [6] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6600; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6724.
- [7] W. Ostwald, *Lebenslinien*, 2. Aufl., Sächs. Akad. d. Wiss., Leipzig, **2003**, Fußnote auf S. 159.
- [8] W. Nernst, *Z. Phys. Chem.* **1889**, *2*, 23.
- [9] W. Ostwald, W. Nernst, *Z. Phys. Chem.* **1889**, *3*, 120.
- [10] W. Nernst, *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 129.
- [11] W. Nernst, *Die Ziele der physikalischen Chemie*, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen, **1896**.
- [12] W. Nernst, *Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen* **1906**, 1.
- [13] F. Haber, G. von Oordt, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, *44*, 341.
- [14] F. Haber, *Thermodynamik technischer Gasreaktionen*, Oldenbourg, München, **1905**.
- [15] W. Nernst, *Z. Elektrochem.* **1907**, *13*, 521.
- [16] F. Haber, R. Le Rossignol, *Z. Elektrochem.* **1908**, *14*, 181.
- [17] F. Haber, R. Le Rossignol, *Z. Elektrochem.* **1913**, *19*, 53.
- [18] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1907**, *22*, 150.
- [19] P. Debye, *Ann. Phys.* **1912**, *344*, 789.
- [20] A. Einstein in *Die Theorie der Strahlung und der Quanten* (Hrsg.: A. Eucken), Knapp, Halle, S. 521–553.
- [21] K. F. Bonhoeffer, P. Harteck, *Z. Phys. Chem. B* **1929**, *4*, 113.
- [22] H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. B* **1931**, *12*, 279.
- [23] E. Schrödinger, *What is Life?*, Cambridge University Press, Cambridge, **1944**.
- [24] Siehe z. B.: R. J. Field, F. W. Schneider, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, *22*, 17.
- [25] K. F. Bonhoeffer, H. Gerischer, *Z. Elektrochem.* **1948**, *52*, 149.
- [26] A. Turing, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **1952**, *237*, 37.
- [27] G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-organisation in Non-equilibrium Systems*, Wiley, New York, **1977**..
- [28] Siehe z. B.: *Engineering of Chemical Complexity* (Hrsg.: A. S. Mikhailov, G. Ertl), World Scientific, Singapore, **2013**.

Eingegangen am 4. September 2014
Online veröffentlicht am 12. März 2015