

## Zur Entwicklung der physikalischen Chemie.

## Walther Nernst zum siebzigsten Geburtstag.

Am 25. Juni feiert Walther Nernst seinen siebzigsten Geburtstag. Vor zehn Jahren bereits wurde an dieser Stelle ein Beitrag<sup>1)</sup> veröffentlicht, der eine biographische Darstellung und Würdigung seines Lebenswerkes brachte. Heute wollen wir Schüler den Jubilar dadurch ehren, daß wir seinen Wegen nachzugehen versuchen, die für die Begründung und Entwicklung der physikalischen Chemie so bedeutungsvoll werden sollten. Daß dabei auf Vollständigkeit verzichtet werden muß und nur die große Linie herausgehoben werden kann, ist bei der Vielseitigkeit und Gedankenfülle der Arbeiten unvermeidbar.

Bei seinem Eintritt in das wissenschaftliche Leben fand Nernst eine Hypothese vor, die wie keine andere geeignet erschien, chemische Vorgänge auf physikalische zurückzuführen, nämlich den Gedanken der **Dissoziation der Elektrolyte**. Von Clausius 1857 bereits ausgesprochen, hatten ihn Hittorf (1853—59) bei seinen Überführungsbetrachtungen und Kohlrausch (1879) für die Leitfähigkeit benutzt; mit aller Entschiedenheit vertreten wurde er jedoch erst durch Arrhenius (1887), indem er den Begriff des Dissoziationsgrades einführte. Hier erkannte nun Nernst die ungeheure Tragweite; bereits 1888 schuf er auf Grund der Fickschen Diffusionsgesetze die osmotische Theorie, die bis heute die Grundlage aller elektrochemischen Betrachtungen liefert. Gerade dadurch, daß wir sie heute als etwas Selbstverständliches hinnehmen, entgeht uns leicht die Kühnheit der Konzeption. Während sich bei der Gefrierpunktniedrigung (Raoult 1884) nur die Zahl der Zerfallsprodukte, der Ionen, wesentlich bemerkbar macht, nicht aber ihre elektrischen Ladungen, sollen hier gerade die letzteren eine wesentliche Rolle spielen. Wir haben also ein Ionengas, das osmotisch sich wie ein ideales Gas verhält, trotzdem aber sehr wohl den Coulombschen Wechselkräften unterliegt. Wir dürfen annehmen, daß hierbei die Schule Boltzmanns mitgewirkt hat, dem ja solche Fragestellungen nicht fernlagen.

Dieser osmotische Ansatz führt nun einerseits zu einer Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und den Ionenbeweglichkeiten, andererseits zu einer Erklärung der Flüssigkeitspotentiale. Diese letzteren spielen aber neben der neutralen Osmose eine ausschlaggebende Rolle auf dem Gebiet der Biologie, die dadurch erst den Rang einer quantitativen Wissenschaft erhält. Große Erfolge sind damit erzielt worden, so gab Nernst selber eine Theorie der Nervenreizung; aber es scheint, als ob der Zukunft gerade hier noch manche Erkenntnisse vorbehalten sind.

In Erweiterung des Gedankens trat nun sofort die Frage nach dem Potential: Metall-Elektrolyt auf, die von Nernst durch die Einführung der Lösungstension beantwortet wurde. Mag diese Konzeption auch heute etwas in den Hintergrund getreten sein, Tatsache ist, daß sie ungezählten Autoren als gedankliche Formulierung gedient und sie zu neuen Erkenntnissen geführt hat. Jedenfalls ist diese „Nernstsche Gleichung“ aus fast keiner elektrochemischen Arbeit fortzudenken. Auch der Umstand, daß bis heute die Frage nach dem absoluten

Potential noch nicht eindeutig gelöst ist, bedeutet kaum eine Beeinträchtigung, entstand doch auf diesem Wege der Begriff des „Normalpotentials“ und der Spannungsreihe, die ein großes Teilgebiet der Chemie hinsichtlich der Reaktivität quantitativ regelt. Es sei darauf hingewiesen, daß der reine Chemiker in Lehre und Praxis eigentlich viel zu selten von diesem wertvollen Hilfsmittel Gebrauch macht, was offenbar mit der noch immer nicht überwundenen Scheu vor der — hier übrigens sehr einfachen — Rechnung zusammenhängt.

Weiter führt die osmotische Theorie zum Verständnis der elektrischen Polarisierung, die für das große Gebiet der Elektrolyse wie für den praktisch wichtigen Akkumulator wesentlich ist. Zugleich wird die bei Gasen und Metallen auftretende Überspannung in ihrer Bedeutung erkannt, auch wenn eine restlose Erklärung vorerst noch nicht gelingt; erst die allerletzte Zeit hat hier Ansätze hervorgebracht, die vielleicht zu einem Ziele führen. Ganz ähnlich liegt es mit der Passivität; zahlreiche Versuche zu ihrer Deutung sind unternommen worden, können aber nur als Teillösungen dieser recht komplexen Erscheinung betrachtet werden. Niemals handelte es sich dabei um einen Umstoß der ursprünglichen osmotischen Theorie, sondern nur um Ergänzungen und Erweiterungen.

Die Beschäftigung mit Elektrolyten führte Nernst nun noch zu anderen Gruppen von Erscheinungen, die sich auf Arbeiten von Arrhenius und anderen Studiengenossen aufbauen. Das Massenwirkungsgesetz und die Thermodynamik werden in die Betrachtung einbezogen und liefern zahlreiche neue Erkenntnisse. So wird die Löslichkeitsbeeinflussung der Salze durch Zusatz gleicher Ionen formuliert und damit der analytischen Chemie ein wichtiges Geschenk gemacht. Ein zweites erhält sie aus dem theoretischen Studium der Indikatoren; die Beziehung zwischen Umschlagspunkt und Äquivalenzpunkt wird eigentlich erst jetzt klargestellt. Die Hydratation der Ionen wird aufs Korn genommen und damit ein erster Angriff auf die Konstitution der Elektrolyte eingeleitet. In ähnlicher Richtung liegt die Frage nach der Dissoziationskraft des Lösungsmittels, die mit der Dielektrizitätskonstante in Beziehung gesetzt wird.

Hatten bis dahin die ideal verdünnten Lösungen und die damit verknüpften Gesetze des osmotischen Druckes die Grundlage abgegeben, so wendet sich nunmehr das Interesse dem anderen Extrem zu: es entsteht die Theorie der ideal konzentrierten Lösungen. An Stelle des osmotischen Druckes werden hier die Verdünnungswärmen bestimmend. Aber seine wirkliche Bedeutung erhält diese Arbeit erst dadurch, daß sie der Auftakt zu dem neuen Wärmesatz werden sollte.

Verfolgen wir jedoch zuerst den bisherigen Gedankengang. Bei den stark verdünnten Lösungen hatten sich durch Kohlrauschsche Messungen Abweichungen gezeigt, wenn man die Gesetze der Leitfähigkeit oder der Osmose darauf anzuwenden versuchte; ebenso versagte das Massenwirkungsgesetz; und zwar war das immer der Fall, wenn es sich um stark dissoziierte Elektrolyte handelte, und um so mehr, je höherwertig die Ionen waren. Dies rührte offenbar daher, daß das „ideale Ionengas“ eben doch Ladungen aufweist, deren Wirksamkeit bis-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 37, 437 [1924].

her nicht berücksichtigt war. Da erscheint eine Arbeit von J. K. Ch. Ghosh, die das Problem auf eine sehr einfache Art zu lösen versucht. Sofort weist Nernst mit allem Nachdruck auf diese Arbeit hin und gibt damit das Signal zu einer neuen Forschung. Gewiß hatten Milner, Hertz und Bjerrum schon an dem Problem gearbeitet, aber erst Debye und Hückel lösten es weitgehend, offenbar durch diesen Hinweis angeregt. So entsteht nun die neue Theorie der starken Elektrolyte, die nur völlige Dissoziation kennt. Ihre Erfolge sind so durchschlagend, daß ein Zweifel nicht mehr möglich ist. Es scheint, als ob dadurch der von Nernst übernommenen Arrheniusschen Auffassung der Boden genommen ist. Nernst vermag aber zu zeigen, daß dem nicht so ist; aus Präzisionsmessungen extremer Verdünnungswärmen macht er es äußerst wahrscheinlich, daß auch bei starken Elektrolyten immer noch undissoziierte Anteile vorhanden sind, deren Wirkung jedoch durch die Debyeschen Effekte weitgehend überdeckt wird. Dadurch ist die Kontinuität gewahrt: mit abnehmender Stärke des Elektrolyten treten die letzteren mehr und mehr zurück und die ursprüngliche Theorie erscheint. Wahre chemische Bindung und bloße elektrische Kopplung sind also etwas durchaus Verschiedenes.

Überblickt man die Leistungen Nernsts in der Elektrochemie, so erfüllen sie das ganze Gebiet in fast gleicher Dichte. Sein Verdienst ist es nicht so sehr, diese oder jene Erscheinung entdeckt und ausgelegt zu haben. Vielmehr ist er es gewesen, der als erster die Vielheit der Erfahrungen zusammenfaßte und zu einer Einheit der Interpretation verschmolz, deren Bestand kaum mehr zweifelhaft sein dürfte. In diesem Sinne hat er das von Ostwald begonnene Werk durchgeführt und damit den klassischen Rahmen der Elektrochemie geliefert. Mögen auch noch manche Fragen offen sein: ihre spätere Lösung wird kaum in Widerspruch zu dem Erreichten treten können. Die Zweckmäßigkeit der von Nernst verfolgten Linie ergibt sich z. B. aus der Weiterentwicklung, die die Dinge durch Lewis und seine Schule erfahren haben. Wenn nämlich Nernst grundsätzlich an der These der idealen Gasgesetze festhielt, obwohl er natürlich diese Einschränkung sehr wohl empfand, so geschah es, weil nur so die große Linie des Ganzen klar herausgearbeitet werden konnte. Als es nun später darauf ankam, die noch verbliebenen Abweichungen zwischen Theorie und Experiment zu überbrücken, hätte man so verfahren können, daß man statt der idealen anders geartete Zustandsgleichungen einführt. Das hätte aber eine Neubearbeitung des ganzen Gebäudes zur Folge gehabt, und man wäre zu äußerst unübersichtlichen Folgerungen gelangt. Lewis ging so vor, daß er den alten Formalismus, der auf ideale Gase zugeschnitten war, beibehielt und nur an Stelle der Konzentrationen neue Größen, Aktivitäten einführt. Nun war zwar noch die Aufgabe zu lösen, letztere auf erstere zurückzuführen (was ja in einem Teilgebiet Debye und Hückel gelang), aber die Zerlegung in zwei Gedankenkomplexe hatte den Vorteil, daß das klassische Gebäude, wie es insbesondere Nernst errichtet hatte, am wenigsten litt. Wir sehen in diesem Vorgange nicht nur eine Verbeugung vor dem Altmeister, sondern auch eine Bestätigung der Richtigkeit des Vorgehens von Nernst.

Neben die Elektrochemie tritt nun die Thermodynamik. Schon in der ersten Epoche finden wir überall die insbesondere von Helmholtz und van't Hoff ins Leben gerufene thermodynamische Betrachtungsweise herangezogen. So werden neben den osmotischen Ableitungen häufig thermodynamische Kontrollen ausgeübt. Seine Technik ist die des Kreisprozesses und der maximalen

Arbeit, entsprechend der überall hervortretenden plastischen Denkart Nernsts, die jedem Formalismus abhold ist. Wenn heute die Gibbs-Plancksche Formalthermodynamik mehr hervorgetreten ist, so kommt das daher, daß eine Problematik auf diesem Gebiet kaum mehr vorliegt; damals aber hätte ein Spiel mit Funktionen einen Experimentator wahrscheinlich mehr verwirrt als geleitet. Zu den Hauptleistungen gehört neben manchem oben Erwähnten die Aufstellung des Verteilungssatzes, der der chemischen Statik einen wichtigen Baustein liefert. Zahlreich sind die experimentellen Arbeiten, die entweder der Bestätigung dieses Satzes und anderer Ergebnisse des zweiten Hauptsatzes dienen oder vermittels dieser zu neuen Erkenntnissen führen. Hierher gehören Untersuchungen über Bildung und Zerfall von Doppelmolekülen bei Säuren in Lösung und weiter das Gleichgewicht zwischen festen Stoffen und Lösungen. In diesem Zusammenhang sei auch der reaktionskinetischen Studien gedacht; hier werden praktisch brauchbare Kriterien zur Unterscheidung der Ordnungen eingeführt und geprüft. Für die Umsatzgeschwindigkeit heterogener Reaktionen wird gefunden, daß sie sich in vielen Fällen nur aus der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt, nämlich dann, wenn letztere klein gegen erstere ist. Wenn nun hier und da der entgegengesetzte Fall vorliegt, so ist damit die Möglichkeit gegeben, letztere selber zu messen. Hier scheint ein für die Zukunft wichtiges Gebiet eröffnet zu sein, das noch weiterer Vertiefung fähig ist und wohl deshalb liegenblieb, weil sich damals ein Gedanke durchrang, der von viel größerer Tragweite sein sollte, der dritte Hauptsatz.

Betrachtet man die Helmholtzsche Gleichung:  $A - U = T \frac{\partial A}{\partial T}$ , so lassen sich zwei Klassen von Naturvorgängen unterscheiden, die bei den ideal verdünnten bzw. bei den ideal konzentrierten Lösungen auftreten. Für erstere gilt  $U = 0$ ; damit wird die maximale Arbeit  $A$  proportional der abs. Temperatur  $T$ , und wir befinden uns im Bereich der reinen Thermodynamik; für letztere gilt  $A = U$ , oder  $\frac{\partial A}{\partial T} = 0$ ; das bedeutet aber völlige Unabhängigkeit von der Temperatur, wie sie die Mechanik beschreibt. Nun zeigt die Erfahrung, daß sich bei reinen Stoffen dieser Fall, den Berthelot allgemein postuliert hatte, um so besser realisiert vorfindet, je tiefer die Temperatur ist. Der Schluß, daß für  $T = 0$  schließlich auch  $\frac{\partial A}{\partial T}$  verschwinden müsse, scheint nahezuliegen, war aber keineswegs selbstverständlich und nur als Arbeitshypothese möglich, die noch des Beweises bedurfte. Dieser wurde für eine Zahl von Fällen erst später erbracht; aber Nernsts weitschauender Blick erkannte, daß hinter diesem auch mathematisch merkwürdigen Sachverhalt etwas stecken mußte, was der ganzen bestehenden Physik ins Gesicht schlug; es bedeutete, daß die Boltzmannsche Statistik beim Übergang zum abs. Nullpunkt ihre Gültigkeit verlieren mußte, damit der Übergang: Nullpunktsthermodynamik = Mechanik vollzogen werden konnte. Sehr bald wurde bekannt, daß dieses Phänomen ganz eng mit den von Planck wenige Jahre zuvor geforderten Energiequanten zusammenhängen mußte; die Verknüpfung beider aber lieferte Einsteins Theorie der spezifischen Wärme. Damit war nun ein Riß in dem scheinbar so festgefügtten Gebäude der Wissenschaft entstanden, und es setzten die angespanntesten Bemühungen ein, die die wissenschaftliche Welt bis heute in Atem halten sollten. Gewiß ist richtig, daß die Entwicklung ihre wesentliche Stütze in der Planckschen Idee fand. Aber es wäre durchaus falsch, dem Nernst-

schen Theorem jeden Anteil daran abzusprechen; insbesondere bei der Übertragung auf Gase, aber auch sonst sind viele neue Gesichtspunkte aufgetreten und von Nernst zuerst ausgesprochen worden, die erst später ihre volle Bestätigung fanden, und andere, von denen anzunehmen ist, daß sie in die Zukunft weisen. Die Zurückführung der chemischen Konstante auf die Dampfdruckkonstante und der von anderer Seite erfolgte Anschluß der letzteren an die Quantentheorie ließ die Plancksche Größe plötzlich in einem Verdampfungsvorgang erscheinen, wo sie niemand vermutet hatte. Die weitere Verfolgung dieser Zusammenhänge führte Nernst auf die Hypothese, daß auch die Gase selber bei tiefen Temperaturen „entarten“ müßten, woraus sich dann später die Bose- und Fermi-Statistiken ergaben. Letztere gehört aber heute zu dem gesicherten Besitzstande der Physik, wo sie, von Sommerfeld auf das Elektronengas übertragen, das Verständnis für die metallische Leitfähigkeit erschließt.

Wenn dann Nernst sein Theorem als das Prinzip von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes aussprach und damit eine Fassung fand, die derjenigen der anderen Hauptsätze wesensähnlich ist, so setzte er damit den Schlußpunkt unter das Gebiet der Thermodynamik. Für die Praxis aber ergab sich eine wenn auch nicht völlig exakte, so doch ungemein brauchbare Formulierung in der sogenannten „Näherungsgleichung“, die es ermöglicht, die Affinität oder die Gleichgewichtskonstante homogener wie heterogener Reaktionen aus leicht zugänglichen thermischen Daten zu ermitteln. Damit war ein Ziel erreicht, das die Thermochemie seit langem in Atem gehalten hatte; und dem entsprach auch der Erfolg. Ungezählte Anwendungen dieser Gleichung bewiesen ihre Nützlichkeit, von denen nur die Hydrierungen des Stickstoffs und des Kohlenstoffs erwähnt sein mögen. Ja, es ist nicht zu viel gesagt, wenn man das Aufblühen der chemischen Großtechnik wenigstens zum Teil an diese Erkenntnisse knüpft.

Aber auch in theoretischer Beziehung bedeutet diese Leistung Nernsts einen Umbruch unserer naturwissenschaftlichen Grundlagen. So gesellt sich zu dem Ausbau des Gedankengutes der klassischen Periode der Ausblick auf die revolutionäre Umgestaltung unserer Grundanschauungen mit dem Beginn des neuen Jahrhunderts. Der so unerwartete Anschluß an das Quantenproblem schlägt ihn ganz in seinen Bann. Als auf dem Gebiete der Valenztheorie Kossel wieder auf Berzeliussche Ideen zurückgreift, hebt er warnend den Finger; für ihn ist es ausgemacht, daß über diese Auffassung hinaus das Valenzproblem rationell nur auf der Grundlage von Quan-

tenkräften lösbar ist. Und die spätere Entwicklung hat ihm recht gegeben. Einsteins photochemisches Äquivalentgesetz liefert ihm weiteres Material; ganz in Analogie zu Faradays Grundgesetz der Elektrolyse zeigt sich, daß dieses Gesetz nur auf Elementarprozesse streng anwendbar ist, aber gerade dadurch sich als geeignet erweist, eine eindeutige Spaltung eines Vorganges in Primär- und Sekundärakte zu vollziehen. So wird die Kettenreaktion als wichtige Bereicherung der Reaktionskinetik eingeführt. Es entgeht ihm nicht, daß der neue Wärmesatz auch auf ionisierte Gassysteme anwendbar ist; die Durchführung dieses Gedankens durch Eggert und Saha erschließt ein neues Gebiet, die Temperaturmessung der Gestirne aus den Ionenspektren, eine wertvolle Bereicherung der Astronomie. Diese Entwicklung wieder lenkt sein Auge auf ferne kosmologische Probleme, auf das Entstehen und Verschwinden der Materie, auf Neutronen und Nullpunktsenergie, Grundfragen, deren Lösung wir heute vielleicht näherstehen, als wir denken. Das Studium der spezifischen Wärme, das an das Wärmetheorem anknüpft, liefert unerwartete Früchte. Schon sehr zeitig wird am geeignetsten Objekt, dem Wasserstoff, der Abfall der Rotationswärme vorausgesagt und von Eucken bestätigt, und liefert späterhin durch die Entdeckung des Ortho- und Parawasserstoffs den klassischen Beweis für die Existenz des Kernspins.

Zwei große Perioden lassen sich somit in der Lebensarbeit von Nernst unterscheiden: der Ausbau des klassischen Gedankengutes zu einer geschlossenen Fundamentallehre und die Grundlegung einer in die Zukunft wirkenden neuartigen Denkform, die nicht als Widerspruch zur ersteren, sondern vielmehr als Vertiefung aufzufassen ist. Diese erstaunliche Leistung war technisch nur dadurch zu bewältigen, daß eine große Anzahl von Mitarbeitern sich zur Verfügung stellte und an dem Gebäude mitbauen half. Hierin liegt keine Verkleinerung; sondern gerade der Umstand, daß Nernst Schule zu machen verstand wie wenig andere, zeigt den Einfluß seiner Persönlichkeit erst in hellem Lichte. Unzählig sind die Anregungen, die bei Kolloquien und Diskussionen von ihm ausgegangen sind und dann in anderen Köpfen fortlebten; und wenn dabei auch manche Debatte ins Leidenschaftliche wuchs, so war das nur ein Ausdruck der Unbeirrbarkeit eines naturnahen Forschergeistes.

Wir Schüler aber, die wir ihm für alle diese Anregungen dankbar sind, freuen uns, daß es ihm vergönnt ist, die weiten Auswirkungen der von ihm mitbegründeten Erkenntnisse in voller geistiger und körperlicher Frische noch miterleben und daran weiterarbeiten zu können.  
Bennewitz. [A. 78.]

## Zur Kenntnis des Acetylierungsvorganges von Cellulosefasern.

Von Prof. Dr.-Ing. E. ELÖD, Dipl.-Ing. H. SCHMID-BIELENBERG und Dipl.-Ing. L. THORIA.

Karlsruhe, Technische Hochschule.

(Eing. 21. Juni 1933.)

Vorgetragen von E. Elöd in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. in Würzburg am 9. Juni 1933.

Wir haben uns vor einiger Zeit die Aufgabe gestellt, den Verlauf des Acetylierungsvorganges bei verschiedenen Cellulosefasern (Baumwolle, Linters, Ramie, Hanf, Flachs, Edélzellstoff und Bagasse) zu untersuchen, mit dem Ziel, einerseits einen Einblick in den Reaktionsmechanismus sowie den Faserfeinbau zu gewinnen und andererseits die entstandenen verschiedenen Celluloseacetate durch ihre Kettenlänge und ihre mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren.

Die zeitliche Verfolgung der Acetylierung der verschiedenen trockenen bzw. luftgetrockneten Cellulosefasern zeigte in der Reihenfolge Baumwolle, Ramie, Hanf und

Flachs eine Abnahme der Acetylierungsgeschwindigkeit. Da diese Fasern in derselben Reihenfolge zunehmende Orientierung der Micellen in der Faser zeigen (was auch zum Teil in der steigenden Reißfestigkeit dieser Fasern in derselben Reihenfolge sich äußert), lag es nahe, Zusammenhänge zwischen Faserfeinbau und Reaktionsfähigkeit zu suchen.

Bekanntlich besteht die interessante, auch von anderen<sup>1)</sup> schon beobachtete Tatsache, daß die Acetylierungs-

<sup>1)</sup> R. O. Herzog u. G. Lundberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 320 [1924].