

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

76. JAHRGANG

NR. 11 • SEITE 445–512

11. JUNI 1964

## Walther Nernst

Zur hundertsten Wiederkehr seines Geburtstages am 25. Juni 1964 [\*]

VON PROF. DR. J. EGGERT, ZÜRICH (SCHWEIZ)

Als ich den Auftrag erhielt, einen Gedenkvortrag auf *Walther Nernst* zu übernehmen, kam es mir in den Sinn, Umschau zu halten, wer wohl seine bekanntesten Altersgenossen gleichen Jahrgangs wären, ebenso wie wir in diesem Jahre den vierhundertjährigen Doppelstern *Galilei* und *Shakespeare* feiern. Es begegneten mir vier Dichter: der schwedische Nobelpreisträger *Axel Karlfeld*, der Hannoveraner *Frank Wedekind*, der Schlesier *Hermann Stehr* und die Braunschweigerin *Ricarda Huch*; ferner die beiden Komponisten: *Eugen d'Albert* aus Glasgow und der Münchener *Richard Strauß*; dann der französische Maler *Henri Toulouse-Lautrec*; weiterhin der Physiker und Nobelpreisträger *Wilhelm Wien* aus Gaffken in Ostpreußen und schließlich der Mathematiker *Hermann Minkowski* aus Kowno, der einen bedeutenden Anteil an der Relativitätstheorie besitzt, der nur drei Tage älter ist als *Nernst* und der mit ihm zusammen einige Jahre in Göttingen gewirkt hat. Um es gleich vorwegzusagen: So bunt und vielgestaltig das Gesamtbild seiner Altersgenossen in ihren Werken ist, so farbig und mannigfaltig ist die Lebensarbeit des Meisters.

Auch *Hermann Walther Nernst* stammt aus östlichen Landen. Er wurde als Sohn des Amtsrichters *Gustav Nernst* und seiner Gattin *Ottilie Nерger* am 25. Juni 1864

[\*] Nach einem Vortrag [1] anlässlich der Nernst-Gedächtnisfeier am 7. Mai 1964 in der Freien Universität Berlin. Diese Feier wurde veranstaltet von der Freien Universität Berlin, der Technischen Universität Berlin, der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.

[1] Folgende Quellen wurden benutzt:

*K. Bennewitz*, *Angew. Chem.* 47, 463 (1934).

*M. Bodenstein*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 75 A, 79 (1942).

*E. Brüche*, *Physik. Bl.* 17, 400 (1961).

*J. Eggert*, *Z. physik. chem. Unterricht* 56, 43 (1943).

*F. Hoffmann*, *Physik. Z.* 43, 109 (1942).

*F. Krüger*, *Naturwissenschaften* 27, 553 (1939).

*Lord Cherwell (F. A. Lindemann)* u. *Sir F. Simon*, *Obituary Notices of Fellows of the Royal Society*, Bd. 4, S. 101 (1942).

*H. Moser*: 75 Jahre Physikalisch Technische Reichsanstalt/Bundesanstalt. Vieweg, Braunschweig 1962.

Beiträge von *J.-J. Hermans*, *E. Lange*, *L. Ebert*, *C. Wagner*, *K. Bennewitz*, *K. F. Bonhoeffer*, *G. Damköhler*, *H. v. Wartenberg*, *R. Edse*, *A. Eucken*, *K. Clusius*, *W. Schottky*, *G. Wietzel*, *P. Harteck* u. *J. Eggert* in: *Naturwissenschaften* 31, 257–420 (1943).

in Briesen geboren. Briesen, jetzt Wabreznó, ist ein kleiner Ort im alten Westpreußen, in eine geruhvolle walldige Wiesenlandschaft eingebettet, ein unheroisches, idyllisches Bild ohne Felsen und Gletscher, das ihn immer angezogen hat. In einer solchen Umgebung hat er sich auch später seine Landsitze in der Mark Brandenburg und dann in der Oberlausitz ausgesucht.

Als Vater *Gustav* nach Graudenz als Landgerichtsrat übersiedelte, verlebte *Walther* hier seine Schulzeit. Zuerst war er sehr literarisch interessiert und wollte sogar zeitweise Dichter werden. Dann aber begeisterte ihn sein Graudenzener Chemielehrer so sehr für sein Fach, daß der Schüler sich ein Labor einrichtete. Er verließ die Schule als *primus omnium* mit einer Abschiedsrede in lateinischer Sprache.

Er begann seine Lehr- und Wanderjahre als Student der Naturwissenschaften in Zürich und zog über Berlin nach Graz, der Wirkungsstätte *Ludwig Boltzmanns*, der in ihm den Hang zur Anwendung anschaulicher Modelle weckte. Hier in Graz arbeitete *Nernst* bei *Albert von Ettingshausen*. Es entstand die Arbeit „Über die elektromotorischen Kräfte, welche durch den Magnetismus in von einem Wärmestrom durchflossenen Metallplatten geweckt werden“. Mit dieser Dissertation, die also den Ettingshausen-Nernst-Effekt beschreibt, hat der Dreiundzwanzigjährige 1887 bei *Friedrich Kohlrausch* in Würzburg promoviert. Hier lernte er auch *Svante Arrhenius*, den Begründer der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, kennen, und wurde dadurch von einer Fülle neuer Probleme berührt. Die beiden Freunde zogen gemeinsam von Würzburg abermals nach Graz zu *Boltzmann*, wo gerade *Wilhelm Ostwald* zu Besuch weilte. Durch eine Einladung an sein neu gegründetes physikalisch-chemisches Institut in Leipzig als Assistent hat *Ostwald* den weiteren Lebensweg des jungen *Nernst* entscheidend beeinflußt.

In Leipzig griff er die erkannten Probleme mit großer Tatkraft auf, und wußte die verschiedenen vorhandenen Ansätze zu einer neuen Einheit zu verschmelzen. Das

gelang zuerst für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten von Elektrolyten, wobei sich gleichzeitig exakt die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier Lösungen verschiedener Konzentrationen ergab (1888). Schon 10 Monate darauf erschien die berühmte Hauptarbeit: „Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen“ [2], gleichzeitig seine Habilitationsschrift, in der nun die von *van't Hoff* aufgestellte osmotische Theorie der Lösungen in sinnvoller Weise mit der Dissoziationstheorie von *Arrhenius* verknüpft wurde. Die sich ergebende grundlegende Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Ionenkonzentration, die alsbald als „Nernstsche Gleichung“ bezeichnet wurde, ist als die wichtigste Brücke zwischen der Elektrochemie und der Thermodynamik zu betrachten. Manche von *Nernst*, namentlich um der Anschaulichkeit willen, eingeführte Begriffe, vor allem die Lösungstension der Metalle, sind heute nicht mehr in strenger Gültigkeit, indessen bleibt hiervon die grundlegende Bedeutung der gesamten Konzeption unberührt.

Bald darauf geht *Nernst* als Assistent nach Göttingen in das Physikalische Institut von *Riecke* (1890), aber schon nach wenigen Jahren ist er dort Ordinarius und anschließend Leiter des für ihn geschaffenen neuen Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie,



Abb. 1. W. Nernst mit seiner Gattin 1892.

das er 1896 durch eine ideenreiche Programmrede eröffnet. Inzwischen hatte er sich 1892 mit *Emma Lohmeyer*, der Tochter eines angesehenen Göttinger Chirurgen, vermählt (Abb. 1). Der Ehe entsprossen drei Töchter [\*] und zwei Söhne.

Mit der kleinen Familie wuchs die große, denn in Göttingen hat *Nernst* zum ersten Male die Fülle seiner Ideen ganz entfalten und mit einer ansehnlichen Schar von Schülern bearbeiten können. In kurzer Zeit wurde das Göttinger Institut zum Sammelplatz zahlreicher befähigter Forscher, deren Tätigkeit mit der ihres genialen Leiters so zu einer Einheit verschmolz, daß hier im allerbesten Sinne des modernen Wortes von einem Team vollendeter Wirksamkeit gesprochen werden darf, eine Erscheinung, die wir in der Umgebung des Meisters noch viele Jahrzehnte beobachten. In jenen zehn Jahren von 1896 bis 1906 treffen wir klangvolle Namen an, wie *Abegg*, *Abel*, *Bose*, *Dolezalek*, *Drude*, v. *Euler*, *Jellinek*,

[2] W. Nernst, Z. physik. Chem. 4, 129 (1889).

[\*] Zwei der Töchter, Frau *Edith von Zanthier* und Frau *Angela Hahn*, waren bei der Gedächtnisfeier zugegen.

*F. Krüger*, *Langmuir*, v. *Lieben*, *Löwenstein*, *Magnus*, *Reynolds*, *Riesenfeld*, v. *Wartenberg*, um nur die bekanntesten zu nennen. Die neuen elektrochemischen Theorien werden experimentell ausgebaut (Restströme, Überspannungen, Polarisierung, Elektrokapillarität, Bleiakкумуляtor, Dielektrizitätskonstante seien als ein paar Kennworte notiert). Andere Gebiete der physikalischen Chemie werden erforscht: Gasgleichgewichte bei hohen Temperaturen ( $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ), Molmassenbestimmung bei  $2000^\circ\text{C}$  mit der Iridiumbirne im Kurzschlußofen (Mikrowaage, Pyrometer), Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen und vieles andere mehr. Aber auch biologische Probleme werden mit Erfolg studiert, wie die Aufstellung des Nernstschen Reizschwellengesetzes 1899 zeigt; diese Formel bringt für kurze Reizzeiten den Schwellenwert der für eine elektrische Nervenreizung nötigen Stromstärke in Abhängigkeit von der Frequenz des verwendeten Wechselstroms zum Ausdruck; hierin steckt zugleich die Erklärung dafür, daß der Mensch für hochfrequente Wechselströme unempfindlich ist. Eine andere Begegnung mit der Medizin wurde durch den lebhaften Streit zwischen *Paul Ehrlich* und *Arrhenius* verursacht, bei dem es sich um die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf das Gleichgewicht zwischen Toxinen und Antitoxinen handelte. Obwohl er dadurch seiner Freundschaft mit *Arrhenius* ein Opfer bringen mußte, stellte sich *Nernst* entschieden auf die Seite *Ehrlichs*.

Die vielköpfige Institutsfamilie wurde aber nochmals zu einem weit größeren Anhängerkreis erweitert, als *Nernst* 1893 sein Lehrbuch „Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik“ bei Enke in Stuttgart herausgab, das er „in treuer Erinnerung an seine Lehr- und Wanderjahre Herrn Professor Dr. Albert von Ettingshausen in Graz“ widmete. Das Buch hat seinen Verfasser etwa vier Jahrzehnte begleitet, rund alle vier Jahre eine Neuauflage erlebend. Auch ein anderes Buch, „Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften“, mit *Schönflies* herausgegeben, gewann große Verbreitung. „Es wird sicher gut sein“, schrieb *Nernst* an *Ostwald*, „denn ich habe nur wenig dazu geschrieben (bis auf eine Anzahl Beispiele)“. – *Nernst* benutzte sein Lehrbuch gern, um ganz subjektive Ansichten, gelegentlich sogar polemische und – für uns jetzt besonders wertvoll – prophetische Bemerkungen zu äußern. So sagt er in der siebenten Auflage (1913): „Beim radioaktiven Zerfall ist aber zu beachten, daß wir für Strahlen, die etwa aus elektrisch neutralen Masseteilchen bestehen, kein sicheres Reagenz besitzen“. Mit Erstaunen stellen wir die Vorahnung des Neutrons und des Neutrinos fest! Oder an anderer Stelle: „Es ist bisher noch nicht gelungen, in ähnlicher Weise wie dies bei den negativen Elektronen möglich war, auch die Existenz freier positiver Ladungen nachzuweisen. Wahrscheinlich hat das positive Elektron eine viel größere Affinität zu den gewöhnlichen Atomen als das negative, so daß seine Isolierung sehr viel schwieriger ist. Ein Grund, an der Möglichkeit der Isolierung auch der positiven Elektronen zu zweifeln, scheint mir aber zur Zeit nicht vorzuliegen“.

Diese hellseherische Gabe beflügelt die Phantasie des Gelehrten aber nicht nur bei dem bisweilen blitzartigen Durchschauen rein wissenschaftlicher Probleme, sondern sie hat auch einen sehr nüchternen technisch-erfinderischen Zug, der in erster Linie an der Konzeption zahlreicher neuer Meßmethoden und an dem Bau der vielen zugehörigen Apparate zu erkennen ist. Eine solche Erfindung, die seinen Namen 1897 in alle Welt verbreitete, ist die Nernst-Lampe. Ihr Prinzip beruht auf der Tatsache, daß manche keramische Massen, z. B. eine Mischung aus Zirkonoxyd und Ceroxyd, eine mit der Temperatur stark ansteigende Leitfähigkeit besitzen. Derartige „Heißleiter“ mit elektrolytischer Leitfähigkeit sind bei Zimmertemperatur Isolatoren, steigern aber, unter Spannung einmal angeheizt, ihre Leitfähigkeit so sehr, daß sie sich zur Weißglut erhitzen und – etwa als Stäbchen – ein strahlend helles, sonnenähnliches Licht aussenden [\*], dessen Ökonomie mit 6 lm/Watt, diejenige der Kohlefadenlampen mit 3 lm/Watt übertrifft. Die AEG hat die Erfindung (DRP 104872, 6. Juli 1897) erworben (Abb. 2), doch wurde die Nernst-Lampe alsbald von den Metalldrahtlampen überflügelt, deren Verbesserungen die Ökonomie bis auf 12 lm/Watt steigern konnten. Nernst meinte dazu resignierend: „Es gibt Erfindungen, die für diese Welt

zu schön sind“, fügte aber den tröstlichen Zusatz bei: „Immerhin habe ich der Lichttechnik den Weg gezeigt, wie sie Fortschritte erzielen kann, nämlich durch Steigerung der Glühkörpertemperaturen“. Nernst ist diesem Arbeitsgebiet immer nahe geblieben, denn mehrere seiner Schüler sind erfolgreiche Mitarbeiter der Osram-Werke in Berlin gewesen, darunter Koref und Moers. Auch gehört hierher Nernsts Vorschlag, als Urnormal der Lichteinheit an Stelle der Hefner-Kerze einen schwarzen Körper bestimmter Temperatur zu verwenden. Diese Anregung von 1906 ist viel später (1948) durch die Schaffung der internationalen Einheit „candela“, angeschlossen an den Platin-Schmelzpunkt (2042,5 °K), verwirklicht worden.

Ein Göttinger Arbeitsgebiet, das wir schon gestreift haben, das für die Persönlichkeit Nernsts aber noch eine besondere Bedeutung besitzt, ist das Studium der Explosionsvorgänge, ihrer Kinetik und ihrer Gleichgewichtsverhältnisse. Es hängt dies eng mit dem einzigen Sport zusammen, den Nernst neben der Jagd betrieben hat – dem Autofahren. Man bedenke, daß es damals auf der ganzen Welt nur 200000 Autos gab, etwa entsprechend einer Weltwochenproduktion von heute. 1905 sprach Nernst vor dem Verein deutscher Ingenieure in Magdeburg über „Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozeß in Gasmotoren“.

In diesem Jahre siedelte er zu Ostern, einem Ruf als Nachfolger von Hans Landolt folgend, nach Berlin über. Dies geschieht aber nicht auf dem üblichen Schienenwege, sondern mit dem Wagen. Wir sehen ihn hier (Abb. 3), hoch zu Carosserie, mit seiner Familie vor dem Göttinger Institut, fertig zum Gasgeben, und eine



Dr. WALTHER NERNST IN GÖTTINGEN.  
Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Glühlicht.  
Patentiert im Deutschen Reich vom 6. Juli 1897 ab.

Vorliegende Erfindung hat eine neue Art des elektrischen Glühlichtes zum Gegenstand. Bei der bisherigen Verwendung desselben dienen Leiter erster Klasse (metallische Leiter) als zu erhellende Widerstände. Diese sind aber deshalb prinzipiell unzuverlässig, weil sie ausser Licht auch die ultravioletten Strahlen ausserordentlich stark absorbieren, gleichwohl also vorzugsweise emittieren, so daß nur ein kleiner Teil der hineingeschickten elektrischen Energie als Licht wiedergewonnen wird.

Auch der in letzter Zeit häufig geäußerte Vorschlag, die Kohlenfäden einer Glühlampe mit Substanzen, wie Magnesia, seltenen Erden und dergl., zu überziehen, erscheint gänzlich verfehlt, denn die Substanzen, welche derartige Substanzen nicht emittieren, werden von ihnen auch nicht absorbiert und können daher nach wie vor ungehindert im Freien leuchten. Strahlen aber, welche sie emittieren, werden ohnehin von der Kohle, die in im Kirchhoff'schen Sinne ein schwarzer Körper ist, entsprechend ihrer Temperatur absorbiert, und zwar in jedem Falle intensiver, als von der unbedingten, offenbar stets kälteren Magnesia. Ebenso wenig kann nach dieser Anschauung durch Mischung von Kohle und Magnesia oder dergl. etwas gewonnen werden.

Bei der Verwendung von Leitern zweiter Klasse (Elektrolyten) ohne jede metallische leitende Beimischung als Glühkörper ist es hingegen prinzipiell möglich, Material ausfindig zu machen, das glühend, wenigstens vorzugsweise, Strahlen solcher Wellenlänge emittiert, wie man sie als Licht empfängt; die ausgeglichene Wirkung des Ausstrahlens + B. scheint wesentlich auf einem solchen Verhalten der besprochenen Glühkörper zu beruhen. Versuche haben ergeben, daß es gelingt, Substanzen, wie Kalk, Magnesia und dergl. durch Ströme von mäßiger Spannung in intensiver Weißglut zu erhalten, ohne daß sie flüssig werden, und die Messungen ergeben, wie überaus vorzuziehen, eine bedeutende Überlegenheit des Wirkungsgrades dieser Glühkörper über den der bisher benutzten.

Beispielsweise liess eine kleine, in freier Luft glühende Hohlzylinder aus gebrannter Magnesia (Länge 7 mm, Dicke 1,5 mm, Lumen ca. 0,5 mm) bei 0,5 Ampère Wechselstrom von 110 Volt Spannung (gleich 17 Watt) 51 Hefnerlampen gleich 36 Normalkerzen, also pro Watt 10,6 Normalkerzen, aus. Es ist wohl nicht zweifelhaft, daß bei Benützung solcher Glühkörper und entsprechend starker Ströme, ferner durch Verwendung erwärmer oder mit Gasen, welche die Wärme schlecht transportieren, erfüllter Räume der Nutzeffekt noch erheblich steigen wird.

Es ist natürlich notwendig, um einen guten Nutzeffekt zu erzielen, daß man einen geeigneten Elektrolyten benutzt, der seinen ganzen Querschnitt nach möglichst gleichförmiger Strom durchflossenen wird. In dem Jablochhoff (D. R. P. Nr. 100) einen sehr leicht schmelzbaren Elektrolyten (Kalk) anzuwenden, bedürfte es eines Trägers hierfür, als welchen man die kälteren Teile seiner Kautschukplatte dienen, aber die Wärmeabfuhr durch das nicht von Strom durchflossene Porzellan bedingt Kontrollat offenbar unzureichend, den Wirkungsgrad.

Die erwärmten Leiter isolieren bei gewöhnlicher Temperatur fast vollkommen. Wenn man sie aber stark erhitzt, wird ein Zustand erreicht, bei dem sie gut leiten, ohne zu schmelzen. Um einen galvanischen Strom (Wechselstrom oder Gleichstrom) von niedriger Spannung durch den Glühkörper hindurchleiten zu können, ist also eine vorzügliche Erhitzung erforderlich. Während dieser bei der Erhitzung von Jablochhoff durch Funken geschieht, welche zwischen den an dem Glühkörper anliegenden Elektroden überspringen, oder durch einen an dieselben Elektroden angelegten Nebenschluß, wird nach vorliegender Erfindung hierzu eine Heizvorrichtung benutzt, die räumlich von diesen Zuleitungselektroden getrennt ist, damit dieselbe nach dem Ausbleiben des Lichtes entfernt werden kann. Eine derartige Heizvorrichtung wird z. B. durch die Flamme eines Streichholzes geliefert.

Um eine störende Zersetzung des Elektrolyten zu vermeiden, wird man in den meisten Fällen Wechselstrom benutzen.

PATENT-ANSPRÜCHE:  
Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Licht mittels Stäbchen, Hohlröhren oder dergl. aus solchen Leitern zweiter Klasse, welche die Eigenschaften haben, bei gewöhnlicher Temperatur fast völlig zu isolieren, bei hoher Temperatur aber gut zu leiten, dadurch gekennzeichnet, daß man den Durchgang eines Stromes durch eine Vorwärmung des Leuchtorgans in seiner ganzen Ausdehnung mittels einer von den Elektroden räumlich getrennten Heizvorrichtung einleitet und während des Leuchtens den Strom glühend und leuchtend erhält.

Abb. 2. Das DRP 104872 (Nernst-Lampe).

[\*] Nernst demonstrierte diesen Sachverhalt gern mit folgendem Versuch: ein gebogener Nernst-Stift in Gestalt eines umgekehrten U wurde unter Spannung gebracht. Nernst entzündete ein Streichholz und heizte damit das Stäbchen auf, bis es glühte. Er bemerkte hierzu, daß diese Art elektrischer Beleuchtung die einzige sei, die ähnlich einer Kerze entzündet und wieder ausgeblasen werden könne, woraufhin er mit dem Munde kräftig gegen das glühende Stäbchen pustete, das sofort erlosch.



Abb. 3. W. Nernst mit seiner Familie im Wagen vor der Übersiedlung von Göttingen nach Berlin, Ostern 1905.

Volksmenge, darunter Coehn, Mannkopf und Krüger, den Start erwartend. Was wir nicht sehen, ist, daß der Pionier, infolge eines Zahnraddefektes nicht sehr weit gekommen ist. Am folgenden Tage verlief dann aber die Fahrt über die Landstraßen des Reiches bis zur Reichshauptstadt glücklich und ohne Zwischenfall. Böse Zungen behaupten, der Entdecker der Theorie der galvanischen Stromerzeugung habe am Vortage die Batterie mit falschen Polen an die Stadtleitung geschaltet. Sicher ist, daß Nernst zur Überwindung großer Steigun-

[3] W. Ulich, Chemie (Angew. Chem.) 55, 212 (1942).

gen immer eine Gasflasche mit Lachgas ( $N_2O$ ) mit sich führte, die zur wirksameren Verbrennung des Treibstoffes jederzeit eingeschaltet werden konnte, durchaus im Sinne der heutigen Raketentechnik.

In Berlin beginnt für den Zweiundvierzigjährigen (Abb. 4), der inzwischen zum Geheimrat ernannt worden war, ein neuer Lebensabschnitt. In diese Zeit fällt nämlich die Aufstellung eines fundamentalen Satzes, anfangs als Nernstsches Wärmetheorem bezeichnet, heute aber allgemein als III. Hauptsatz der Thermodynamik adoptiert.



Abb. 4. W. Nernst 1904.

Im Zuge seiner Göttinger Arbeiten über chemische Gleichgewichte formte sich in ihm schon lange das Ziel, die Lage eines chemischen Gleichgewichtes seinem absoluten Werte nach aus rein thermischen Daten berechnen zu können, ein Ziel, zu dessen Erreichung schon vorher zuerst Kirchhoff, dann van't Hoff wichtige Beiträge geliefert hatten. Mit diesen auf den ersten beiden Hauptsätzen der Thermodynamik basierenden Gleichungen war es aber nur möglich, die Verschiebung von Gleichgewichten mit der Temperatur bei Kenntnis der Molwärmen der Reaktionsteilnehmer und ihrer Temperaturfunktionen zu beherrschen, nicht aber die Absolutwerte beliebiger Gleichgewichte zu berechnen. Das konnte erst mit Hilfe einer ganz neuen Entdeckung über das Verhalten der beiden Temperaturfunktionen, der Energie  $U$  und der maximalen Arbeit  $A$ , in der alten Sprechweise Nernsts, gelingen. Mit bewundernswertem Spürsinn hat Nernst diesen sehr verborgenen Zusammenhang enthüllt: Die beiden Temperaturfunktionen  $U$  und  $A$  streben mit fallender Temperatur beim absoluten Nullpunkt dem gleichen numerischen Werte zu, aber nicht, indem sie sich hier irgendwie schneiden, sondern indem sie sich in diesem Gebiet in einer vielpunktigen Berührung begegnen. Lesen wir zunächst wie Nernst den Sachverhalt ein Jahr vor seinem Tode in einem Brief an Walter Ostwald, den Sohn von Wilhelm Ostwald, in einfachster Form beschrieben hat (Abb. 5):

Lieber Herr Ostwald!

Vielleicht beantworte ich Ihre Anfrage vom 10. d. M. am klarsten, indem ich zunächst darlege, wie ich zur Aufstellung meines Wärmetheorems gekommen bin.

Die fundamentale Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

erlaubt zwar,  $U$  für alle Temperaturen zu berechnen, wenn man  $A$  als Temperaturfunktion kennt. Ich hielt es „a priori“ für sicher, daß auch  $A$  sich berechnen lassen müsse, wenn man  $U$  als Funktion der Temperatur kennt.

Die einfachste Antwort auf diese Frage ist offenbar, daß für  $T = 0$  stets

$$A = U$$

sein müßte, und ich prüfte in vielen Fällen diese Annahme und fand sie stets so auffallend bestätigt, daß ein Zweifel für mich nicht mehr obwaltete, daß hier ein allgemeines neues

Lieber Herr Ostwald!

Vielleicht beantworte ich Ihre Anfrage vom 10. d. M. am klarsten, indem ich zunächst darlege, wie ich zur Aufstellung meines Wärmetheorems gekommen bin.

Die fundamentale Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

erlaubt zwar,  $U$  für alle Temperaturen zu berechnen, wenn man  $A$  als Temperaturfunktion kennt. Ich hielt es „a priori“ für sicher, daß auch  $A$  sich berechnen lassen müsse, wenn man  $U$  als Funktion der Temperatur kennt.

Die einfachste Antwort auf diese Frage ist offenbar, daß für  $T = 0$  stets

$$A = U$$

sein müßte, und ich prüfte in vielen Fällen diese Annahme und fand sie stets so auffallend bestätigt, daß ein Zweifel für mich nicht mehr obwaltete, daß hier ein allgemeines neues

Prof. Dr. W. Nernst

Rittergut Zibelle Ost. 149  
b. Masuren

Lieber Herr Ostwald!

Vielleicht beantworte ich Ihre Anfrage vom 10. d. M. am klarsten, indem ich zunächst darlege, wie ich zur Aufstellung meines Wärmetheorems gekommen bin.

Die fundamentale Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

erlaubt zwar,  $U$  für alle Temperaturen zu berechnen, wenn man  $A$  als Temperaturfunktion kennt. Ich hielt es „a priori“ für sicher, daß auch  $A$  sich berechnen lassen müsse, wenn man  $U$  als Funktion der Temperatur kennt.

Die einfachste Antwort auf diese Frage ist offenbar, daß für  $T = 0$  stets

$$A = U$$

sein müßte, und ich prüfte in vielen Fällen diese Annahme und fand sie stets so auffallend bestätigt, daß ein Zweifel für mich nicht mehr obwaltete, daß hier ein allgemeines neues

viele Fälle der Annahme und fand sie stets so auffallend bestätigt, daß ein Zweifel für mich nicht mehr obwaltete, daß hier ein allgemeines neues

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

und die Grenzbedingung

$$\lim_{T \rightarrow 0} A = U \text{ für } T = 0$$

die relative Bestimmung aller thermodynamischen Prof. Fragen enthalten

Lieber soll ich mich nicht über eine Herausforderung von 1/2 Jahren sehr freuen und mich ganz gerne Briefe schreiben, was kommt zu schreiben ist.

Ihr alter

Walter Nernst.

Abb. 5. Brief von W. Nernst an Walter Ostwald vom 14. September 1940 [3].

Gesetz gefunden war. Zugleich stellte sich heraus, daß die beiden Formeln

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

und die Grenzbedingung

$$\lim A = U \text{ für } T = 0$$

die vollständige Beantwortung aller thermodynamischen Fragen enthalten.

Leider soll ich mich nach einer Herzattacke vor 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Jahren sehr schonen und nur ganz kurze Briefe schreiben, was hiermit geschehen ist.

Ihr alter

Walther Nernst.

Günther [4] berichtet, Nernst habe ihm über die Entdeckung des neuen Wärmesatzes erzählt, er habe lange darüber gegrübelt, obwohl Boltzmann ihm gegenüber die Thermodynamik als abgeschlossen bezeichnet habe. Nach langen Jahren habe ihm beim Nachdenken über das Berthelotsche Prinzip plötzlich das U-A-T-Diagramm vor Augen gestanden, das von der Erfahrung dann später so eindrucksvoll bestätigt wurde (Abb. 6).

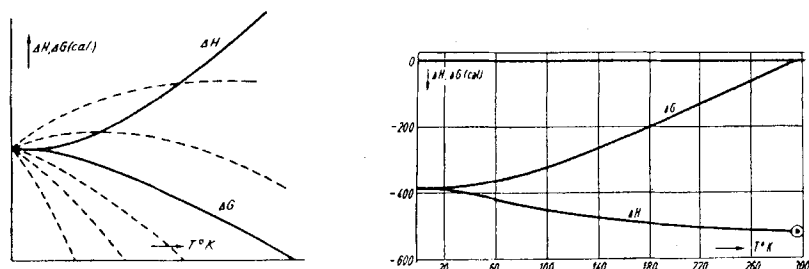


Abb. 6. Links: das Postulat des III. Hauptsatzes der Thermodynamik:  $\lim_{T \rightarrow 0} d\Delta G/dT = \lim_{T \rightarrow 0} d\Delta H/dT = 0$  (schematisch). Rechts: Werte für die enantiotrope Umwandlung  $\text{Sn}_{\text{weiß}} \rightleftharpoons \text{Sn}_{\text{grau}}$ .

Haberditzl sagt in seinem umfangreichen Festbericht zur 150-Jahrfeier der Universität Berlin [5] ganz ähnlich: „Nernst erzählte später einmal, daß ihm die Idee zu seinem Wärmesatz während der letzten Vortragsstunde seines ersten Berliner Thermodynamik-Kollegs im zweiten Stock in der Bunsenstraße gekommen sei“. Das muß im Sommersemester 1905 gewesen sein, denn schon im ersten Heft des Jahrganges 1906 der Göttinger Nachrichten finden wir die große Arbeit: „Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen“ [6]. Schon im Dezember 1906 folgte eine zweite Publikation in den Sitzungsberichten der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften.

Wieder hat der große Sämann Hände voll Körner ausgestreut und wieder müssen Scharen von Helfern die Ernte einbringen. Abbildung 7 zeigt ihre Arbeitsstätte in der Bunsenstraße 1. Als Nernst gelegentlich morgens um 9 Uhr noch keinen Assistenten vorfand, erging an alle ein dringendes Telegramm: „Bitte sofort ins Institut kommen“. Die Autorität war – durch „Bitte“ – in Milde wiederhergestellt. Aus der Reihe der Mitarbeiter, die

[4] P. Günther, Physik. Bl. 7, 556 (1951).

[5] W. Haberditzl: Festschrift zur 150-Jahr-Feier der Humboldt-Universität zu Berlin. Verlag der Wissenschaften, Berlin 1960, Bd. I, S. 401.

[6] W. Nernst, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1906, Heft 1, S. 1.



Abb. 7. Fassade des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Berlin in der Bunsenstraße 1.

zur Prüfung des Wärmesatzes von 1906 bis 1918 tätig waren, seien die folgenden genannt, deren Namen zum größten Teil auch in Nernsts Monographie aus dem Jahre 1918 [7] und in der Schrift von F. Pollitzer [8] über den gleichen Gegenstand enthalten sind:

Bjerrum, Bodenstein, Braune, Eggert, Eucken, Günther, Halla, Hock, Isnardi, F. Jost, Koref, Levy, F. A. Lindemann (später Lord Cherwell), sein Bruder C. Lindemann,

Löwenstein, Naumann, T. R. Partington, Pier, Pollitzer, Preuner, Schimank, Schottky, v. Siemens, Schwers, v. Wartenberg, Wietzel und Winternitz. Alle diese haben geholfen, das Fundament des visionär erschauten Satzes zu befestigen und alle diese haben ihren „Chef“ in seinem Arbeitszimmer (Abb. 8), das seinen Ausblick nach dem Reichstagsufer der Spree hatte und recht primitive Beleuchtungskörper besaß, besucht. Weniger betreten von der Allgemeinheit wurde das Privatlabor des Meisters, wo die Entropie meist hohe Werte erreichte (Abb. 9), denn es war streng verboten, „Ordnung zu machen“. Dennoch, oder vielleicht auch deswegen, zog es Nernst vor, bei der alten Fassung seines Wärmesatzes zu bleiben und die heute allgemein angenommene Form von Planck:  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$  oder noch weiter reichend  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$

zu meiden. Auch in den alten Symbolen ist natürlich eine Wandlung eingetreten, denn man schreibt heute (siehe Abb. 6)  $\Delta H$  (Reaktionsenthalpie) an Stelle von  $U$  und  $\Delta G$  (Freie Reaktionsenthalpie) an Stelle von  $A$ . Andererseits war sich Nernst voll bewußt, daß der III. Hauptsatz in engster Verwandtschaft zur Quantentheorie Plancks steht. Der Abfall der spezifischen

[7] W. Nernst: Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Knapp, Halle 1918.

[8] F. Pollitzer: Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem. Enke, Stuttgart 1912.



Abb. 8. Das Arbeitszimmer von W. Nernst in seinem Berliner Institut.

Wärmen fester Körper bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt war ja, wie zuerst *Einstein*, dann *Debye* zeigten, ein ausgesprochener Quanteneffekt, ebenso wie der Abfall der Schmelzdruckkurven der beiden Heliumisotope sowie das Verschwinden des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  bei tiefer Temperatur. Der Rotationsabfall der spezifischen Wärme des Wasserstoffs, den *Eucken* fand und damit ein Postulat von *Nernst* bestätigte, sei nur erwähnt, ebenso wie die Aufstellung der berühmten Nernstschen Näherungsformel, mit der sich Gleichgewichte in der gewünschten Weise mit hinreichender Genauigkeit – wenn auch nicht mit der heute möglichen Strenge – berechnen lassen.

Aus der Fülle der Beispiele greifen wir die Synthese des Ammoniaks heraus. Da die Messungen *Habers* (1904) bedeutende Unterschiede mit den Ergebnissen der Näherungsformel zeigten, wiederholte *Nernst* die Versuche und verwendete zur Erzielung höherer Ammoniakausbeuten erstmalig einen Druckofen für höhere Temperaturen. So erhielt er mit *Jellinek* und später mit *F. Jost* (1907) für 685 °C und 50 atm etwa 1 %  $\text{NH}_3$  aus den Elementen, während *Haber* bei 1000 °C und Normaldruck nur 0,01 % bekommen hatte. Die neuen Werte

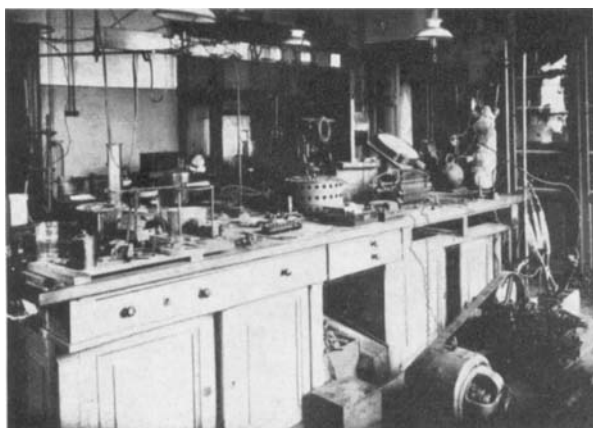


Abb. 9. Das Privatlaboratorium von W. Nernst in seinem Berliner Institut.

bestätigen die Aussage der Näherungsformel hinreichend gut, so daß sich *Nernst* nach dieser Bewährung des Wärmesatzes nicht weiter mit dem  $\text{NH}_3$ -Problem befaßte, seine technische Bedeutung erstaunlicherweise verkennend. *Haber* dagegen verfolgte die Drucksynthese weiter, zusammen mit *Bosch*, unter eingehendem Studium der Katalysatoren mit den bekannten glänzenden Erfolgen, so daß *Nernst* 1916 resignierend in einem Brief an die BASF schrieb: „Leider gewann ich damals die Auffassung, daß technisch schwer damit etwas zu machen sei“ [9].

Soviel einstweilen über den Forscher. Den Lehrer *Nernst* (Abb. 10) schildert *Bodenstein* [1]: „Seine Vorlesung war durchaus persönlich und besonders anregend, wenn

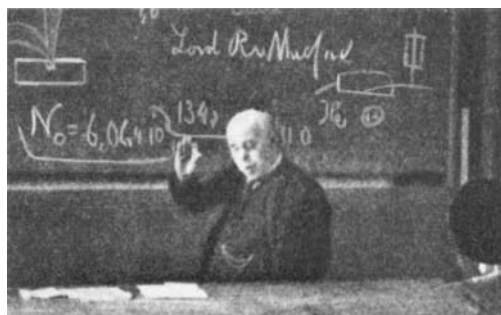


Abb. 10. W. Nernst in der Vorlesung (photographiert von K. Bosch jun.).

er Dinge vortrug, die ihn interessierten und an denen er selbst – oft sogar während des Vortrages – arbeitete“. Dann wurden aber auch „Aperçus“ eingestreut, Erinnerungen an zitierte Persönlichkeiten und kurzweilige Erlebnisse berichtet, an denen sein Leben so reich war. Auf eindrucksvolle Versuche legte *Nernst* größten Wert, und viele davon hat er erdacht. Aber eines war streng verpönt, das „Mogeln“. „Das führt den Hörer irre, falls er das Experiment einmal nachmachen will. Mag der Versuch danebengehen oder ganz fortbleiben“. Einmal fehlte Leitfähigkeitswasser. Zur Begeisterung der Hörer bereitete *Nernst* in der Pause die benötigte kleine Menge rasch selber durch fraktioniertes Ausfrieren von destilliertem Wasser in einer improvisierten Kältemischung. Ein anderes Mal fragte ich ihn nach einer Vorlesung, ob die Hörer wohl der etwas ungewöhnlichen Ableitung alle gefolgt seien. „Es schadet gar nichts, wenn die Studenten mal nicht mitkommen“, meinte *Nernst* sehr gelassen, „im Gegenteil, dann merken sie, wieviel sie noch lernen müssen“.

Wer zu *Nernst* kam, um nach einer Doktorarbeit zu fragen, war überrascht von der freundlichen, fast kollegialen Art, mit der er empfangen wurde. So schildert z. B. *Emil Abel* [10] seine Vorstellung bei *Nernst* 1899 in Göttingen: „Oh, Sie kommen aus Wien! Wie geht es *Boltzmann*? Denken Sie stets an sein weises Wort: Nichts ist praktischer als eine gute Theorie! Das sehen Sie an dem Augenspiegel von *Helmholtz*, an dem Gaslicht *Auers*, an den X-Strahlen *Röntgens* und an meiner Lampe“. Andererseits hieß es vielfach, man habe bei *Nernst* eine schwere Lehre zu erwarten. Dazu kamen

[9] A. Mittasch: Geschichte der Ammoniak-Synthese. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951.

[10] E. Abel, Österr. Chemiker-Ztg. 55, 151 (1954).

noch abschreckende Empfehlungen, wie z. B. *Walter Roth*, der Thermochemiker, erzählt [11]: „Bevor ich zu *Nernst* als Assistent nach Berlin ging, um Physikalischer Chemiker zu werden, verabschiedete ich mich von *Lothar Meyer*. Er sagte: Ihr Plan ist ausgezeichnet. Aber hüten Sie sich vor vorgefaßten Meinungen. Auch ohne Dissoziationstheorie kommen Sie zu glatten Kurven. Ich warne Sie vor *Ostwald* und namentlich vor diesem *Nernst*“. Dabei war *Nernst* alles andere als voreingenommen. Der beste Beweis für seine Vorurteilslosigkeit ist vielleicht seine positive Einstellung zum Frauenstudium. Die erste Frau, die in Deutschland promovierte, war die Engländerin *Miß Moltby* und zwar mit einer Experimentalarbeit bei *Nernst* 1895.

Und nun zu der apparativen Einrichtung des berühmten Laboratoriums. Manche waren enttäuscht, wie auch *Partington*, Professor in Manchester, in seinem schönen Nachruf [12] schreibt. – „Do it yourself“ sagt man heute, aber schon damals war *Nernst* in der Konstruktion neuer Apparate für Doktorarbeiten unermüdlich, wobei als wichtigstes Ziel die rasche Gebrauchsfertigkeit und eben hinreichende Betriebstüchtigkeit gefordert wurden. Wenn jemand mit einem Gerät ungeduldig war und sich beklagte, daß die Methode versage, so pflegte er zu trösten: „Warten Sie ab, der Apparat muß sich erst an seinen Beobachter gewöhnen“. Wenn der Doktorand seine Experimente abgeschlossen hatte und die Arbeit zusammengeschrieben überreichte, so war noch eine harte Klippe zu umsegeln; denn in seiner Kritik war der Lehrer dem Schüler gegenüber *unnachsichtlich*, und es kam bei dem vorhandenen Temperament zu lebhaften, oft sehr einseitigen Debatten. Im Examen selbst war *Nernst* dann aber in der Regel recht wohlwollend, was man schon daraus schließen kann, daß auf sein Votum allein kaum ein Doktorand durchs Examen gefallen ist. Einmal gestand er sogar entsagungsvoll: „Ich hätte nicht gedacht, daß man Studentinnen gegenüber in der Prüfung nicht immer ganz objektiv sein kann“.

Wer nach beendetem Studium das Institut nicht verließ, sondern als Assistent noch eine weitere Zeit verbleiben durfte, fand reiche Gelegenheit, in Vorlesung oder Unterricht oder als Mitarbeiter an der eigentlichen Forschungstätigkeit mitzuwirken. Er konnte den Meister mit allen seinen reizvollen Eigenheiten von verblüffenden Geistesblitzen bis zu den kleinen menschlichen Schwächen der Gebärde, der Sprache und des Temperaments aus nächster Nähe erleben. Eine besonders gute Gelegenheit hierfür boten die Kolloquien. Hier und in den Diskussionen auf Tagungen konnte man beobachten, wie *Nernst* mit Gedankenschnelle die prinzipiellen Punkte des Themas erfaßte, überraschende Folgerungen zog, Anregungen austreute oder gar Fehler aufdeckte. Es sei z. B. an die lebhafte Debatte in Halle 1920 über *Kossels* Valenztheorie erinnert, als *Nernst* schließlich ausrief: „Die Hauptsache (die Deutung der Wasserstoffmolekel) fehlt eben; Herrn *Kossels* Valenztheorie ist eine Hamlet-Tragödie, in der die Rolle des Hamlet gestrichen ist!“ Tatsächlich ergab sich die Bindung der  $H_2$ -Molekel erst aus der Wellenmechanik.

[11] *W. Roth*, *Naturwissenschaften* 36, 225 (1949).

[12] *I. R. Partington*, *J. chem. Soc. (London)* 1953, 2853.



Abb. 11. *W. Nernst* im Kolloquium. Skizze von *W. Roth* [11].

*Walter Roth* hat während seiner Assistentenzeit eine treffliche Skizze gemacht, die den Meister in gespannter Aufmerksamkeit wiedergibt (Abb. 11). Ob *Nernst* dies Bildchen gekannt hat, weiß ich nicht. Bestimmt hätte er sich aber darüber amüsiert, ebenso wie wir bei einem Kolloquiumsvortrag unseres Freundes *Lothar Hock* einmal eine Sensation befürchteten, als *Hock* sein Referat zur allgemeinen Überraschung in *Nernsts* Haltung, Mienenspiel und Redeweise vor den Augen seines Lehrers vortrug. Aber siehe da: nichts von Verärgerung über diese kecke Satire; *Nernst* lobte im Gegenteil die lebendige und klare Darstellung des Vortrages und hat dem humorvollen Sünder seinen Studentenulk nie vergolten.

Obwohl *Nernst* oft zur Jagd ging und gern Auto fuhr – er soll im Laufe seines Lebens 18 Wagen gehabt haben – wollte er sonst vom Sport nicht viel wissen. „Er lenkt Studenten und Assistenten bloß unnötig von der Arbeit ab“. Sein hochgeschätzter Freund und Mitarbeiter *F. A. Lindemann* war gleichzeitig großer Tennismeister, der es sich nicht nehmen ließ, zu auswärtigen Wettspielen zu reisen, auch wenn gerade noch so „spannende“ Messungen im Institut vorlagen. „Wenn Ihr Vater nicht so wohlhabend wäre“, schalt *Nernst*, „würde aus Ihnen ein ganz brauchbarer Physiker werden können“. Er ist als solcher bekanntlich sogar Berater von *Churchill* geworden. Etwas versöhnt wurde der Meister, als der andere Meister seine Bälle zum Aufbau von Kristallmodellen opferte.

Dagegen liebte *Nernst* die Geselligkeit. In jedem Jahre versammelte er seine Institutsfamilie zweimal, im Winter in seinem Heim, das noch 1912 im *Nernst-Licht* erstrahlte und schöne Pastellbilder von *Ostwalds* Hand beherbergte, und einmal im Sommer auf dem Rittergut, wo Düngeversuche und Karpfen bewundert werden konnten, jene Eiweißproduzenten von thermodynamisch besonders hoher Ökonomie, wie *Nernst* betonte. Immer war die ganze Familie *Nernst* bemüht, den Gästen einige frohe Stunden zu bereiten. Zur Erheiterung der Gesellschaft trat in der Berliner Vorkriegszeit *Hans Schimank* als „schwärmender Dichterling“ mit wallendem Haar und Künstlerkrawatte auf und rezitierte einige Galgenlieder *Morgensterns*, darunter auch: „Die Möven sehen alle aus, als ob sie Emma hießen . . .“. Wer



malt das Erstaunen und den Schreck unseres Kameraden, als *Nernst* sich nachher besonders für diese Darbietung bei ihm bedankt, denn *Nernst* hatte gemeint, es sei ein eigens für diesen Zweck verfaßtes Gedicht, und der „Dichterling“ hatte nicht bedacht, daß Frau *Nernst* mit Vornamen *Emma* hieß.

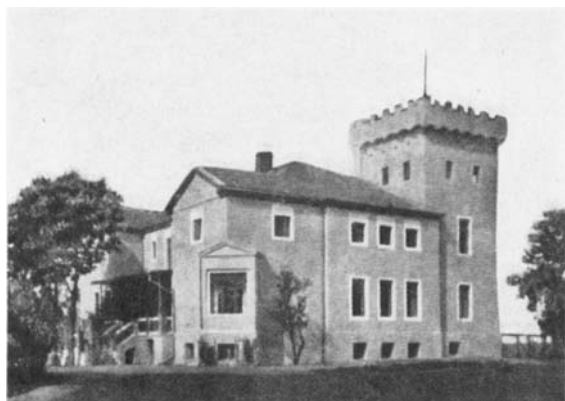


Abb. 12. Rittergut Rietz.

Ein Jahr später waren wir auf dem Sommerausflug in Rittergut Rietz bei Treuenbrietzen (Abb. 12); schwere politische Gewitterwolken drohten am Himmel, es war der 1. August 1914, aber obwohl *Nernst* bis zuletzt recht optimistisch erschien, war der Krieg bei unserer Rückkehr nach Berlin ausgebrochen.

„Jetzt müssen wir alle die Knarre nehmen“, erklärte er am folgenden Morgen, und schon wenige Tage darauf stellte er sich als Fünzigjähriger mit seinem Wagen und seinem Fahrer dem Freiwilligen Automobilkorps zur Verfügung, nicht ohne sich rasch noch einige Korken einzustecken, um den Benzintank wieder dichten zu können, falls er von Kugeln durchlöchert werden sollte(!). Nacheinigen Monaten kehrte er, mit dem E.K.II geschmückt, wieder zurück, um eine Reihe Kriegsaufgaben mit den wenigen verbliebenen Kräften des Institutes zu bearbeiten. Bald ging er jedoch wieder ins Feld, diesmal nach dem Osten mit dem Minenwerferbataillon I, an dessen neuartiger Ausrüstung er aktiven Anteil hatte, so aktiv, daß im Institut bei einem Versuch einige Fensterscheiben eingedrückt wurden. Diese Vorarbeiten fanden unter anderem auf dem Schießplatz Spandau statt, wo an einem Vormittag um 10.30 Uhr einige Versuche im Beisein etlicher höherer Offiziere von der Artillerieprüfungskommission angesetzt worden waren. Seine beiden Assistenten kamen mit dem verabredeten Material aus dem Institut. *Nernst* selbst wollte vom Schießplatz Cummersdorf mit seinem Wagen hinfahren. Es wurde 11 Uhr, man ging um 12.30 Uhr zu Tisch, es wurde 2 Uhr, die Assistenten wußten über den Verbleib ihres Chefs keine Auskunft zu geben. Endlich um 2.30 Uhr fuhr er mit schneidiger Kurve auf den Platz, stieg vom Steuer und grüßte die Anwesenden gelassen: „Meine Herren, der Krieg besteht leider zu 50 % aus Warten!“ – Im übrigen hat auf seine unmittelbare Anregung *Willy Marckwald* den damals hochbedeutsamen Sprengstoff Guanidinperchlorat erfunden. – Aus Rußland kam *Nernst* erst kurz vor der Beendigung des Ostfeldzuges zurück, an seinem Rocke stolz das E.K.I tragend, und etwa zur gleichen Zeit wurde er in die Ritterschaft des Ordens Pour le mérite (Friedensklasse) gewählt, als Nachfolger des 1917 verstorbenen Grafen *Zeppelin*, wie er gern betonte.

Auch später, als in Berlin die Spartakusunruhen herrschten, nahm *Nernst* wieder seine „Knarre“ aus dem Schrank und stand in den Reihen der Einwohnerwehr. Hier hatte er manche Nachtwache zu halten, die er sich durch Meditationen über vielerlei, jetzt meist kosmische Probleme, abzukürzen wußte. Am nächsten Morgen berichtete er dann wohl seinen Vertrauten im Institut über seine nächtlichen Rechnungen

und gestand einmal aufgeräumt: „Wenn Sie einmal eine Kosmogonie aufstellen sollten, und es ergibt sich dabei, daß das Volumen des Weltalls gleich  $1 \text{ cm}^3$  ist, dann ist sie bestimmt nicht richtig!“

In diesen Tagen wurde übrigens bekannt, daß *Nernst* von der Entente auf die Auslieferungsliste gesetzt worden war, aber nur wenig später (1920) wurde ihm der Nobelpreis für Chemie verliehen: „ $h\nu = 10^6$ “, stellte er listig zwinkernd fest, „vor der Inflation 1918 telegraphierte ich noch an *Planck*  $h\nu = 10^5$ “. Die Wochenschau erschien mit Kamera und Scheinwerfern im Hörsaal, um den Laureaten im Kreise seiner engeren Mitarbeiter zu filmen.

Die Institutsbelegschaft hatte sich inzwischen zweimal geändert. Im Kriege waren vorwiegend Frauen tätig, wir nennen die Damen: *Cramer*, v. *Hagen*, Geschwister *Langen*, *Lax*, *Miething*, Dr. *Lotte Pusch*, später Frau *Volmer* als Assistentin, v. *Ranke*, v. *Simson*, v. *Winning* und *Zipfel*, darunter mehrere „thermodynamische Fräuleins“. Nach dem Krieg gab es einen Riesenafflux von Heimkehrern, darunter *Bonhoeffer*, *Wohl* und *Simon*. Noch mit den klassischen Themen Explosion und Tieftemperaturforschung waren *Wohl* und *Simon* beschäftigt. Ein Spätling aus der elektrochemischen Periode war die Elektrolyse des geschmolzenen Lithiumhydrids, bei der sich der Wasserstoff an der Anode entwickelt, wie *Moers* zeigte. Und dann als neues Gebiet die Photochemie, in der *Nernst* 1916 in kühner Annahme die von *Bodenstein* vorgeschlagene Kettenreaktion für den photochemischen Chlorknallgasprozeß auf Atome umstellte, obwohl die Energie des Lichtquants nach thermochemischen Daten nicht groß genug war, um die Chlormolekel zu spalten. Nachprüfung: Die Dissoziationsenergie des Chlors war tatsächlich kleiner und *Nernsts* „wissenschaftlicher Takt“ behielt wieder einmal Recht. *Noddack* und später *Bonhoeffer* waren in gleichem Sinne mit ähnlichen photochemischen Themen erfolgreich. In diese Zeit fallen auch die Untersuchungen von *Noddack* und *Eggert* über die Quantenausbeute des photographischen Primärprozesses.

Im Jahr 1921/22 bekleidete *Nernst* das Amt des Rektors der Universität (Abb. 13). Bald darauf nahm er von seinem Institut Abschied, um *Emil Warburg* als Präsi-



Abb. 13. *W. Nernst* als Rektor der Friedrich-Wilhelm-Universität Berlin (1921–1922).





Abb. 14. Abschiedskolloquium anlässlich des Übertritts von W. Nernst zur Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Erste Reihe von rechts nach links: *Riesenfeld, Nernst, Marckwald, Noddack, Günther.*

Zweite Reihe von rechts: Zweiter: *Bennewitz*, dann *Eggert*, Frau *Egger*, *Born*

Dritte Reihe von rechts: Zweite: *Frl. v. Simson*, an 4. und 5. Stelle: *Bonhoeffer, Simon.*

dent der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu folgen. Bei der Abschiedsfeier (Abb. 14) meinte er, nun beginne der letzte Akt seiner Dienstzeit; bisher habe er mit älteren Studenten gearbeitet und nun würde er mit jungen Geheimräten tätig sein. Aber es hat ihn in der Reichsanstalt, in die er *Noddack* mitnahm, nur zwei Jahre lang, von 1922 bis 1924, gehalten. Dann kehrte er zum allerletzten Akt seiner Tätigkeit an die Universität zurück und übernahm den verwaisten Lehrstuhl der Experimentalphysik (als Nachfolger von *Heinrich Rubens*), den er dann bis zu seiner Emeritierung im Jahre 1933 inne hatte. Wieder sehen wir ihn bei der Vorlesung (Abb. 15). Er hat dem Gebiet viel frisches Blut aus chemischer Quelle zugeführt, wie wir an diesem Ausschnitt

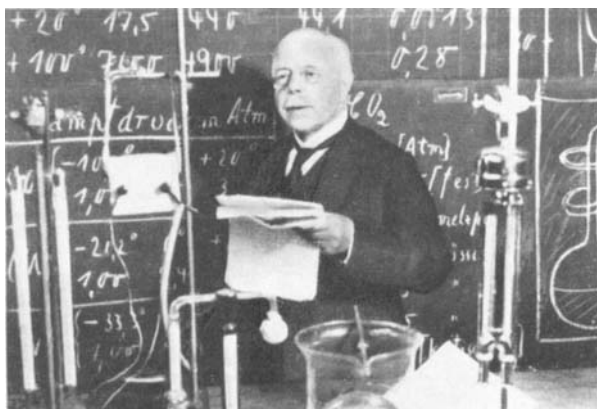


Abb. 15. W. Nernst als Physikprofessor (1926).

erkennen. In diese Zeit fallen zwei Jubiläen, die ihn in alter Frische finden, nicht nur körperlich, denn seinen Gästen erklärt er humorvoll: „Überall in der Welt werden die Dinge von der Gravitation beherrscht. Nur in der Visitenkartenschale gilt sie nicht. Hier liegen die schwersten Objekte immer oben, z. B. dort das Glückwunschtelegramm des Herrn Reichspräsidenten. Im übrigen haben alle Freunde und Institute gratuliert, mit einer Ausnahme: der Reichsanstalt. Ist das nicht stark“? Auch aus dieser Periode wäre noch manche interessante

Einzelheit zu berichten: sein Neo-Bechsteinflügel [\*]; seine Anregung, unter den Elementen nach weiteren radioaktiven zu suchen, besonders bei den Lanthaniden, eine Vermutung, die sich in der Tat an La, Nd, Sm und Lu bestätigt hat; ferner seine kosmologischen Betrachtungen, die darauf abzielten, den Helium- und den Wärmetod der Welt durch einen ständigen Schöpfungsakt, infolge von Schwankungen der Nullpunktsenergie zu kompensieren; und schließlich – auf ganz anderem Gebiet – über seine gemeinnützige Tätigkeit. So hat *Nernst*, gestützt auf seine Zusammenarbeit mit *R. v. Lieben*, die Gründung eines Lieben-Konzerns veranlaßt, um die Entwicklung und Herstellung der von *v. Lieben* erfundenen Verstärkerröhre zu fördern, deren fundamentale Wichtigkeit *Nernst* sofort erkannte. Ferner ist es sein Verdienst gewesen, *Ernst Solvay* zur Einberufung der damals äußerst wichtigen Solvay-Kongresse zu veranlassen. Auf *Nernsts* Anregung wurde *Einstein* nach Berlin in die van't Hoff-Professur der Akademie berufen, und schützend hat er sich später mit einigen toleranten Gleichgesinnten vor *Einstein* gestellt, gegen die bekannten hetzerischen Angriffe einer chauvinistischen Physikergruppe. Weiterhin war *Nernst* maßgebend an der Gründung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft und ihrer Institute, insbesondere an den entscheidenden Finanzierungsverhandlungen mit Geheimrat *Koppel*, beteiligt und schließlich war *Walther Nernst* einer der 22 Gründer der Elektrochemischen, später Deutschen Bunsen-Gesellschaft. Er hatte den Vorsitz in den Jahren 1905–1908, wurde 1922 Ehrenmitglied und erhielt 1914 die Bunsendenkmünze. Als letzte, posthume Ehrung ist die Schaffung des Nernst-Preises dieser Gesellschaft zu betrachten.

Im Jahre 1933 wurde unser Meister emeritiert und zog sich auf sein Rittergut Zibelle zurück. Dort hat er das Landleben geführt, das ihm schon in früher Kindheit



Abb. 16. W. Nernst im Ruhestand (etwa 1935).  
(Aufnahme A. Hahn).

[\*] Bei diesem von Musikern etwas umstrittenen Instrument wurden die Schwingungen der Saiten durch Magnetspulen in elektrische Ströme verwandelt und – mehr oder weniger verstärkt – über Lautsprecher wiedergegeben. Auf diese Weise konnten mit einer spinettartigen Anordnung beliebig große Lautstärken, Nachhall, usw. erzielt werden. Neo-Bechsteinflügel waren um 1926 kurze Zeit im Handel, für *Nernst* eine „physique amusante“.

bei Eltern und Großeltern umfassen hatte. Er konnte im Bewußtsein einer erfolgreichen Arbeit ausruhen von einer Tätigkeit, die er einem riesigen Schülerkreis zur weiteren Entwicklung auf den Weg gegeben hatte (Abb. 16). Er hatte Anerkennungen aller Art erhalten, er hatte Erinnerungen an viele eindrucksvolle Reisen in der Welt und doch wurde es einsam um ihn. Seine beiden Söhne hatte der Krieg geraubt, zwei seiner Töchter lebten in der Ferne, durch die Zeitumstände kaum erreichbar, so daß nur eine Tochter den Eltern geblieben war, harte Verluste, die auch der Vater schwer empfand, ohne freilich über dieses herbe Schicksal seines Alters laut zu klagen. Am 18. November 1941 ist *Walther Nernst* auf seinem Gute Zibelle bei Muskau in der Oberlausitz im Alter von 77 Jahren verschieden. Eine Woche danach, am 25. November 1941, stand im Wilmsdorfer Krematorium bei der Beisetzungsfeier zwar eine nur kleine Schar von Freunden und Fachgenossen an der Bahre des Entschlafenen, aber in weitesten Kreisen der ganzen Kulturwelt hat die Botschaft vom Ableben eines ihrer Wegbereiter allgemeine Trauer ausgelöst. Seine letzte Ruhe hat er dann später in Göttingen gefunden.

Schließlich wollen wir noch drei Stimmen hören. Zuerst die von *Albert Einstein* aus dem Jahre 1942 [13]:

„*Walther Nernst* war einer der markantesten und interessantesten Gelehrten, mit denen ich im Leben eng verbunden war. Seine kurzen Zwischenbemerkungen bewiesen einen wahrhaft verblüffenden wissenschaftlichen Instinkt, der sich sowohl mit der souveränen Kenntnis eines enormen Tatsachenmaterials als auch mit einer seltenen Meisterschaft in Experimentiermethoden und -kniffen verband, in denen er unübertroffen war. Wenn wir auch manchmal über seine kindliche Eitelkeit und Selbstgefälligkeit lächelten, so hatten wir doch alle neben der aufrichtigen Bewunderung für sein Werk auch eine persönliche Zuneigung zu ihm. Er bewies eine nur selten zu findende Objektivität, einen unfehlbaren Sinn für das Wesentliche und eine echte Leidenschaft für die Erkenntnis der tieferen Zusammenhänge in der Natur. Ohne diese Leidenschaft wäre seine einzigartige schöpferische Produktivität und sein gewichtiger Einfluß auf das wissenschaftliche Leben im ersten Drittel unseres Jahrhunderts gar nicht möglich gewesen.

*Nernst* war kein einseitiger Gelehrter. Sein gesunder Menschenverstand betätigte sich erfolgreich auf allen Gebieten des praktischen Lebens. Was ihn von fast allen seinen Landsleuten unterschied, war seine bemerkenswerte Unabhängigkeit von Vorurteilen. Er war weder Nationalist noch Milita-



Abb. 17. *W. Nernst*, Gemälde von *Max Liebermann* (1924).

[13] *A. Einstein*, *Sci. Monthly* 54, 195 (1942).

rist. Er beurteilte Dinge und Menschen fast ausschließlich nach ihrem Erfolg und nicht nach einem sozialen Ideal. Gleichzeitig interessierte er sich für Literatur und hatte einen so ausgeprägten Sinn für Humor, wie er bei Männern mit einer so schweren Arbeitslast nur selten anzutreffen ist. Er war eine originale Persönlichkeit. Ich habe nie wieder jemand getroffen, der ihm auch nur in einem Punkte ähnlich gewesen wäre.“

Als zweite Stimme hören wir den *Nernst-Schüler Hans Schimank* [14]. Er knüpft an ein Bild an (Abb. 17), das etwa 1924 entstanden ist:

Aus dem Bilde von *Nernst*, wie es *Max Liebermann* virtuos gemalt hat, spricht ein Mensch, der voll Realismus dem Leben in all seiner Fülle zugewandt ist. *Nernst* liebte die schmackhaften Gerichte, die süffigen Weine und die schönen Frauen. So stark immer seine Leidenschaft sein mochte, das Wesen der Welt forschend zu erkennen, mindestens ebenso stark waren seine Lust und seine Fähigkeit, sich aller guten Gaben des Lebens zu erfreuen. Er war ein Genie mit pantagrulenen Zügen, sofern es erlaubt ist, einen solchen Ausdruck – fast blasphemisch – auf einen großen Forscher anzuwenden.“

Und nun die dritte Stimme: Es ist ein Märchen aus dem Jahre 1912, das *Nernst* zusammen mit der Tochter *Lotte* seines Freundes *Emil Warburg* geschrieben hat [15]. Es trägt die Überschrift: „Zwischen Raum und Zeit“.

In fernen Zeiten lebte einst am Thron eines mächtigen Königs ein junger Gelehrter, der einen großen Ruf genoß. Was er lehrte, war neu und einzigartig, der Menge ganz unverständlich, weshalb sie ihn über alle Maßen bewunderte und verehrte. Eines Tages nun trat er mit einer umwälzenden und anmaßenden Theorie hervor. Es ging wie ein Grauen durch die wissenschaftliche Welt, denn die Natur schien erschüttert in ihren ewigen Gesetzen. Als der König davon hörte, ließ er den jungen Gelehrten zu sich rufen und sprach:

„Wenn es Dir nicht gelingt, die Richtigkeit Deiner Theorie, mit der Du die ersten Geister meines Reichs in Bestürzung und Aufruhr versetzt hast, an einem Experiment zu beweisen, sollst Du Deine Lehre mit Deinem Kopf büßen.“

„So laß denn“, sprach der junge Gelehrte, „aus leichtem Metall eine leichte Kugel anfertigen. Mit der Kraft unserer elektrischen Maschinen wollen wir sie mit ungeheurer Geschwindigkeit in das Weltall schleudern, so daß sie, frei im Äther schwebend, mit Lichtgeschwindigkeit durch den Raum rast. Meine Theorie lehrt, daß im Innern dieser Kugel unsere Zeit zum Stillstand gebracht wird. Wenn wir sie also zum Beispiel mit Blumen füllen, so werden diese mit unverändertem Duft weiterblühen, weil unsere Zeit ihnen nichts anhaben kann. Und wenn wir den Ball im Frühling bei richtiger Planetenkonstellation in das Weltall schleudern, muß er in Jahresfrist zurückkehren, womit ich dann die Richtigkeit meiner Theorie beweisen kann“.

Der König gab sofort den Befehl, alles bis aufs Kleinste bis zum Frühling vorzubereiten. Alle Techniker des Reichs wurden berufen, dem Gelehrten zu Diensten zu sein und seinen Anweisungen zu folgen. Die junge Königin, die man weit und breit wegen ihrer großen Schönheit kannte, ließ ein prächtiges physikalisches Laboratorium errichten, das sie dem Gelehrten zum Geschenk machte und in dem sie selbst ihn jeden Tag besuchte.

Nun aber traf es sich, daß das Herz des jungen Gelehrten von Liebe zu der schönen Königin erfüllt ward, und eines Tages überraschte ein Palastdiener die beiden, während sie einander umarmt hielten.

Als dies dem König hinterbracht wurde, geriet er in einen furchtbaren Zorn und ließ sie gefesselt vor sich bringen. Darauf befahl er, sie im Innern der Kugel gefangen zu setzen, und sein schrecklicher Racheplan war der, in dem Augenblick, da das ohnmächtige Verlangen der gefesselten Lieben-

[14] *H. Schimank* in *R. Erckmann*: *Via Regia*, Nobelpreisträger auf dem Wege ins Atomzeitalter. Andermann, Wien 1955, S. 235.

[15] *W. Nernst* u. *Lotte Warburg*, *Physik*. Bl. 13, 564 (1957).

den seinen Höhepunkt erreicht hatte und die Metallkugel durchglüht war von den Schauern ihrer hoffnungslosen Leidenschaft, sie dem Weltenraum zu überantworten in nienendenwollender Qual.

So war denn die Metallkugel anstatt mit Blumen gefüllt, ein Gefängnis geworden für zwei unselige Menschenkinder.

Während nun der Hauptmann, der vor dem einzigen Fenster, das die Kugel enthielt, Wache halten mußte, sich für kurze Zeit entfernte, gelang es dem angeketteten Forscher, durch Kurzschluß das Eisen zu schmelzen und sich und hierauf auch die Königin von den Fesseln zu befreien. Besinnungslos im Taumel ihrer wiedergewonnenen Freiheit, stürzten sich die Liebenden in die Arme. In diesem Augenblick kehrte die Wache zurück, und erschrocken über das, was ihre Augen erblicken mußten, warf sie den Hebel herum, der die elektrische Kraft zum Fortschleudern der Kugel entfesselte. Mit

gewaltigen Getöse war in dem Bruchteil einer Sekunde die Kugel im Luftraum verschwunden, und ehe wenige Minuten verflossen waren, hatte sie Lichtgeschwindigkeit angenommen. Die Zeit war also, nach der Theorie des Forschers, zum Stillstand gebracht, und zugleich waren die Liebenden in einem ewigen Kuß vereint.

Man nimmt allgemein an, daß die Kugel, einem Kometen vergleichbar, ihren Weg in langgestrecktem Kreise durch das Weltall nimmt und von Zeit zu Zeit, aber nur für wenige Augenblicke und unsichtbar für die Erdbewohner wegen der großen Geschwindigkeit, auch in die Nähe unseres Planeten kommt. Wir spüren dann ihre Wirkung, wenn ein Menschenkind von den Strahlen eines Übermaßes an Liebesglück getroffen wird. Denn bis auf den heutigen Tag bleibt, nach den Berechnungen des Forschers, die Kugel mit unveränderter Zärtlichkeit erfüllt.

Eingegangen am 11. Mai 1964

[A 389]

## Die Valenzverbindungen der Edelgase

VON PROF. DR. R. HOPPE

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MÜNSTER/WESTF.

### Einleitung

- I. Ältere Versuche
- II. Zur Entdeckung der ersten Edelgasfluoride
- III. Zur Darstellung von Edelgasverbindungen
- IV. Xenondifluorid
- V. Xenontetrafluorid

- VI. Höhere Fluoride und Oxydfluoride von Xenon
- VII. Fluorverbindungen des Kryptons
- VIII. Fluorverbindungen höherer Ordnung
- IX. Sauerstoffverbindungen des Xenons
- X. Thermochemie, Bindungsverhältnisse
- XI. Schlußbetrachtung

### Einleitung

Seit der Entdeckung der Edelgase [1] in den Jahren 1892 bis 1897 [2] durch Ramsay und Lord Rayleigh [3] haben zahlreiche Autoren versucht, Verbindungen dieser Elemente darzustellen. Bis zum Jahre 1962 wurden jedoch echte Valenzverbindungen nicht erhalten. Es sind freilich schon seit längerem Stoffe bekannt, die man im weiteren Sinne des Wortes als „Verbindungen“ der Edelgase bezeichnen kann.

Von diesen ist  $\text{He}_2^+$  thermodynamisch stabil gegen einen Zerfall in die Komponenten He und  $\text{He}^+$ ; die Dissoziationsenergie beträgt 108,4 kcal/Mol [4], der Normalwert der freien Enthalpie des Zerfalls ist somit stark positiv. Molekeln wie  $\text{HHe}$  und  $\text{He}_2$  sind zwar spektroskopisch in angeregten Elektronenzuständen bekannt, ihr Elektronengrundzustand ist jedoch, was auch theoretisch begründet wurde [5], instabil, d. h. stellt einen Abstoßungsterm dar [6].

[1] Vgl. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Auflage, Springer, Heidelberg 1926, System Nr. 1.

[2] Helium wurde bereits 1868 im Sonnenspektrum beobachtet; vgl. die Angaben in [1].

[3] Radon wurde zuerst von Rutherford und Soddy als Edelgas erkannt; die verschiedenen Emanationen wurden ab 1899 charakterisiert, vgl. [1].

[4] F. L. Arnot u. M. B. M. Ewen, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 171, 106 (1939).

[5] Vgl. z. B. C. A. Coulson: Valence. Clarendon Press Oxford 1952.

[6] Nähere Daten über solche Molekeln findet man z. B. in Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie,

„Verbindungen“ können ferner als flüchtige, nur über das Spektrum nachweisbare Molekeln durch Funkenentladung im Edelgas (praktisch ausschließlich Helium) in Gegenwart bestimmter Metalle (z. B. Hg [7]) entstehen. Im festen Zustand sind ferner Stoffe wie  $\text{WHe}_2$  [8] oder  $\text{Pt}_{3,3}\text{He}$  [9] erhalten worden. Offensichtlich ist hier jedoch Helium am dispersen Metall nur adsorbiert: Typisch ist der Befund, daß das Debyeogramm von  $\text{Pt}_{3,3}\text{He}$  dem des kolloiden Platins weitgehend entspricht [9, 10].

Am ehesten sind noch die Clathrate [11] als chemische „Verbindungen“ anzusprechen. Hierher gehören die bereits seit 1896 bekannten Edelgashydrate [12, 13], deren auffällige Zusammensetzung  $\text{E} \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{E} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Rn}$ ; nicht aber He und Ne!) durch die

Astronomie, Geophysik und Technik. Springer, Berlin 1951, Bd. I, Teil 2 u. 3.

[7] J. J. Manley, Philos. Mag. [7] 4, 699 (1927).

[8] E. H. Boomer, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 109, 198 (1925).

[9] H. Damianovich, Proc. 8. Amer. Sci. Congr. 7, 137 (1942); zitiert nach [10].

[10] N. V. Sidgwick: The Chemical Elements. Clarendon Press, Oxford 1950, Bd. I.

[11] H. M. Powell, J. chem. Soc. (London) 1948, 61; eine gute Übersicht der Clathratverbindungen gibt L. Mandelcorn, Chem. Reviews 59, 827 (1959).

[12] P. Villard, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 123, 377 (1896).

[13] R. de Forcrand, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 176, 355 (1923); 181, 15 (1925).