

Johannes Diderik van der Waals: Pionier der Molekülwissenschaften und Nobelpreisträger von 1910**

Kwong-Tin Tang* und Jan Peter Toennies*

Chemiegeschichte · Molekülphysik ·
van der Waals, Johannes Diderik

1. „Eine überaus geniale Arbeit“

Am Samstag den 14. Juni 1873 stand der 35 Jahre alte Sekundarschullehrer Johannes Diderik van der Waals in der Universität von Leiden vor einer Prüfungskommission und verteidigte seine Doktorarbeit.^[1] Unter den Zuhörern konnte sich damals niemand vorstellen, dass die Arbeit mit dem Titel „*Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*“ (Abbildung 1) einmal das Verständnis der Molekülphysik von Flüssigkeiten, Gasen und ihren Mischungen revolutionieren, der modernen Thermodynamik und statistischen Mechanik den Weg bereiten und 37 Jahre später den Kandidaten zum Nobelpreis führen würde. Seine heute berühmte Zustandsgleichung (1), mit der Druck P , molares Volumen V und Temperatur T einer Substanz entweder im gasförmigen oder im flüssigen Zustand in Verbindung gebracht werden, präsentierte er im Abschnitt §36 seiner Dissertation,^[2,3] nachdem er zuvor eine Übersicht und Analyse der Beiträge von Laplace zur Theorie der Kapillarität und der Arbeit von Clausius zum Virialsatz gegeben hatte.

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (1)$$

Mit dieser einfachen Formel, in der a und b semiempirische Konstanten sind, bereitete van der Waals die Grundlage dafür, dass sowohl die Gasphase als auch die flüssige Phase durch ein und dieselbe intermolekulare Kraft zwischen einzelnen Molekülpaaaren, ausgedrückt durch die Werte von a und b , verstanden werden kann. Mit seiner vereinheitlichten Theorie erklärte van der Waals den kritischen Punkt von Gasen und ihr Verhalten oberhalb dieses kritischen Punktes,

und er konnte beschreiben, wie eine Flüssigkeit unterhalb des kritischen Punktes in ein Gas übergeht und umgekehrt.

Die Bedeutung der neuen Zustandsgleichung wurde nur langsam erkannt, teilweise weil die auf Holländisch verfasste Arbeit außerhalb der Niederlande nicht so einfach zugänglich war. Eine erste Besprechung der Arbeit mit einer kurzen, teilweise zustimmenden, aber auch kritischen Einschätzung verfasste 1874 der Nestor der kinetischen Gastheorie der Zeit selbst, James Clerk Maxwell.^[4] Ein Jahr später jedoch riet Maxwell in einer Rede an die Chemische Gesellschaft in London seiner Zuhörerschaft, die niederländische Sprache bestmöglich zu erlernen, in der diese „*überaus geniale Doktorarbeit*“ geschrieben ist.^[5] Der Durchbruch folgte aber erst 1877, als die Formel von van der Waals, wie dieser bescheiden in seiner Nobelpreisrede von 1910 weitergab, „*einzig und allein als Ergebnis von Eilhard Wiedemanns Bemühungen allgemein bekannt wurde*“. Der 25 Jahre alte Privatdozent Wiedemann hatte eine lange klare Erläuterung der Van-der-Waals-Theorie auf Deutsch für die „*Beiblätter zu den Annalen der Physik*“ verfasst.

Besonders bei den niederländischen Kollegen, die die volle Bedeutung der Van-der-Waals-Gleichung weithin erkannt hatten, brach kurz darauf eine rege Forschungsaktivität aus. So war sein befreundeter Kollege Kamerlingh Onnes anhand des von van der Waals 1880^[7] zuerst formulierten *Prinzips der korrespondierenden Zustände* in der Lage, korrekt den kritischen Punkt von Helium zu bestimmen, woraufhin es seiner Gruppe 1908 zum ersten Mal gelang, Helium zu verflüssigen. Mit flüssigem Helium als Kältemittel entdeckte dieselbe Gruppe 1911 die Supraleitung in festem Quecksilber, wofür Kamerlingh Onnes 1913 den Nobelpreis für Physik erhielt.

Sowohl die ungewöhnliche frühe Karriere des Schullehrers van der Waals als auch die rege Forschungsaktivität seiner niederländischen Kollegen, die durch seine Dissertation angestoßen worden war, wurden durch ein sehr günstiges Umfeld gefördert. Heute führen viele niederländische Wissenschaftshistoriker diese Entwicklung auf verschiedene Stufen einer Ausbildungsreform zurück, die 1863 begann.^[8] In diesem Jahr wurde die „*Hogere Burger School*“ (HBS) als neuartige Sekundarschule für Kinder aus der Mittelschicht eingeführt, die Ganztagsschulen von drei und fünf Jahren Dauer sowie Abendschulen umfasste. Diese Schulen, die Mathematik, Physik, Chemie sowie Englisch, Deutsch und Französisch als Schwerpunkt hatten, sollten die Absolventen

[*] Prof. Dr. K. T. Tang
Department of Physics, Pacific Lutheran University
Tacoma, WA 98447 (USA)
E-Mail: tangka@plu.edu

Prof. Dr. J. P. Toennies
Max-Planck-Institut für Dynamik und Selbstorganisation
Bunsenstraße 10, 37073 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: jtoenni@gwdg.de

[**] Wir danken Frans Van Lunteren für aufschlussreiche Kommentare über den Einfluss des „Zweiten Goldenen Zeitalters“, Werner Marx für Abbildung 5 und Klaus Rademann für mehrere Literaturzitate. Wir bedanken uns bei Sascha Warnecke für sorgfältiges Korrekturlesen.

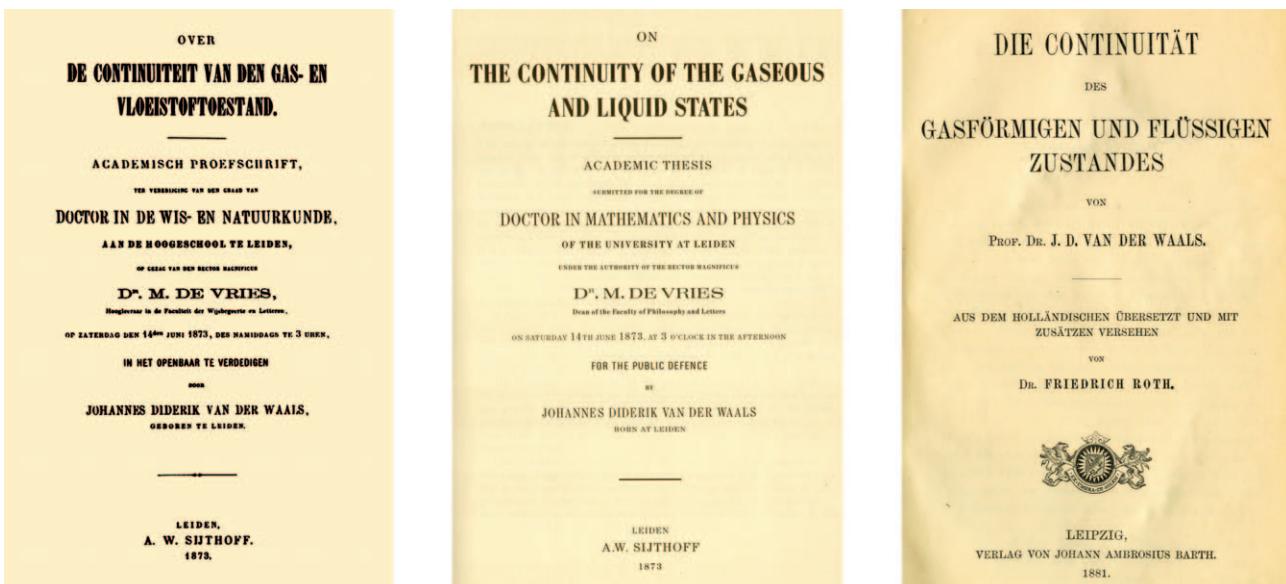


Abbildung 1. Titelblätter der Originalarbeit von J. D. van der Waals (links) sowie ihrer englischen (Mitte) und deutschen Übersetzung (rechts). Die erste deutsche Übersetzung von F. Roth erschien 1881;^[2] die erste englische Übersetzung von Threlfall und Adair erschien 1890 und ist als Nachdruck in Lit. [3] enthalten.

speziell auf Anstellungen im Handel und in Manufakturen der neu aufkommenden Industrien vorbereiten.

Heute wird die Epoche von 1863 bis 1914 als das „Zweite Goldene Zeitalter“ der niederländischen Wissenschaft bezeichnet. Weltführer auf ihren Gebieten wurden der Biologe de Vries, der Paläontologe Dubois, der Pathologe Eijkman, der Mathematiker Brouwer, der Chemiker van't Hoff und die Physiker Lorentz, van der Waals, Kamerlingh Onnes und Zeeman. In der kurzen Zeitspanne zwischen 1901 und 1913 gingen vier der 26 Nobelpreise für Chemie und Physik allein an die fünf letztgenannten Wissenschaftler, sodass die Niederlande andere führende Wissenschaftsnationen in Relation zur Bevölkerung deutlich überfügeln.^[9] Der Göttinger Physiker Waldemar Voigt (1859–1919) konstatierte 1913, dass das Erscheinen der van-der-Waals'schen Dissertation den Weg der Niederlande zu einer „Großmacht im Gebiet der Physik“ ebnete.^[10] Zum Zeitpunkt seiner Dissertation 1873 verdiente van der Waals (Abbildung 2) noch seinen Lebensunterhalt als Lehrer an einer der neu gegründeten HBS-Schulen.

Im Folgenden werden wir beschreiben, wie Flüssigkeiten und Gase vor der Formulierung der Van-der-Waals-Gleichung verstanden wurden. Anschließend werden wir van der Waals' Entwicklung als Forscher und seine Laufbahn bis zum Nobelpreis 1910 vorstellen. Im letzten Abschnitt nennen wir die Forschungsgebiete, deren Wurzeln in einem der vielen wissenschaftlichen Beiträge von van der Waals liegen.

2. Das Verständnis von Gasen und Flüssigkeiten im 19. Jahrhundert

Im frühen 19. Jahrhundert gab es bereits große Fortschritte bei der Beschreibung der Physik von Gasen. Die Arbeiten von Boyle (1627–1691), Charles (1746–1823), Avo-



Abbildung 2. J. D. van der Waals im Alter von ungefähr 35 Jahren.
(Quelle: Wikipedia).

gadro (1776–1856) und Gay-Lussac (1778–1850) führten 1802 zur Zustandsgleichung für ideale Gase $PV = RT$.^[11] 1857 lenkte Clausius^[12] die Aufmerksamkeit auf die „Wärme“ als innerer Freiheitsgrad (Rotation), und im folgenden Jahr führte er den Begriff der mittleren freien Weglänge ein, mit dem er erklären konnte, warum der Schall und ähnliche auf Diffusionsprozessen beruhende Phänomene viel langsamer sind als Moleküle in freier Bewegung.^[13] Inspiriert durch den Artikel von Clausius formulierte James Clerk Maxwell 1860 die Maxwell'sche Verteilung der Molekülgeschwindigkeiten,^[14] die 1868 und 1871 von Ludwig Boltzmann verallgemeinert wurde.^[15] 1867 führte Maxwell^[16] sein berühmtes Kraftgesetz ein, nach dem Moleküle sich voneinander mit einer zentralen Kraft abstoßen, die proportional zur fünften Potenz des Abstands ist. Dieses Kraftgesetz wurde zu jener Zeit nicht überall anerkannt. Beispielsweise verwarf Os-

kar Emil Meyer (1824–1907) 1877 in seinem maßgebenden Buch „Kinetische Theorie der Gase“^[11] die Maxwell'schen Abstoßungskräfte und unterstützte die Vorstellung von Teilchen als harte Kugeln. Von 1862 an publizierte Clausius eine Reihe von Artikeln auf Deutsch und Englisch, „On a Mechanical Theorem Applicable to Heat“ („Abhandlung über die mechanische Wärme-Theorie“), in denen er erstmalig das erläuterte, was heutzutage als Virialsatz bekannt ist.^[17]

Infolge der eleganten Theorien von Clausius, Maxwell und anderen und nach deren Erfolgen bei der Erklärung von Viskosität, Diffusion und Wärmeleitfähigkeit war die kinetische Gastheorie bereits vollständig entwickelt, als van der Waals seine Doktorarbeit begann. Zur gleichen Zeit zweifelten jedoch noch einige einflussreiche Wissenschaftler die Existenz von Atomen an. Prominente Beispiele waren der Physikochemiker und Nobelpreisträger von 1909 Wilhelm Ostwald (1853–1932)^[18] in Deutschland und Marcelin Berthelot (1827–1907) in Frankreich. Auch der Physiker und Philosoph Ernst Mach (1838–1916) war ein leidenschaftlicher Anti-Atomist. Selbst die Gaskinetiker teilten unterschiedliche Ansichten über die Natur der Partikel im Gas. Sir William Thomson (der spätere Lord Kelvin) schlug 1867 vor, dass Atome in Wirklichkeit kleine Wirbel sind^[19] – eine Idee, die von Hermann von Helmholtz' (1821–1894) mathematischer Analyse der Wirbel in Flüssigkeiten angeregt war.^[20] Anknüpfend an diese Idee folgerte O. E. Meyer im letzten Absatz seines Buchs, dass die Wirbel tatsächlich eine einfache Erklärung für die damals von vielen Theorien angeführten langgestreckten „Moleküle“ darstellen könnten. Diese unterschiedlichen Ansichten machen deutlich, warum van der Waals seinen Nobelpreis mit der Beobachtung schloss: „Es wird absolut klar sein, dass ich in all meinen Studien ziemlich überzeugt von der wahrhaftigen Existenz von Molekülen war, dass ich sie niemals als Produkt meiner Einbildung ansah...“. Weiterhin bemerkte er noch: „als ich meine Studien begann, hatte ich das Gefühl, mit dieser Ansicht fast allein zu sein“.

Wie er selbst im ersten Kapitels seiner Doktorarbeit erwähnt, ließ sich van der Waals insbesondere von den Arbeiten von Clausius und Maxwell und deren Theorien zur Molekülbewegung inspirieren. Am Anfang des Vorworts der Dissertation, bemerkte er, dass Gegenstand seiner Abhandlung sein würde, einen besonderen Aspekt der Theorie der Kapillarität verstehen zu lernen, der ursprünglich vom Marquis de Laplace (1749–1827) formuliert worden war;^[21] van der Waals bezeichnet diesen Aspekt als ein „Maß für die Kohäsion“. Außer dieser Theorie der Kapillarität gab es bis dahin nur wenige Versuche, Flüssigkeiten theoretisch zu erklären, und eine kohärente kinetische Theorie war nicht vorhanden.^[22] Bereits 1822 führten Experimente von Cagniard de la Tour (1777–1859)^[23] zur Entdeckung des Phänomens der kritischen Zustände. Besonders beeinflusst wurde van der Waals aber von den Messungen von Regnault zur Kompressibilität verschiedener Gase, die 1847 publiziert wurden.^[24] Einen großen Einfluss auf seine Arbeit hatten auch die sorgfältigen Messungen der Isothermen von Kohlendioxid oberhalb und unterhalb des kritischen Punkts, über die Thomas Andrews^[25] 1869 in einem Artikel berichtete, der fast den gleichen Titel trug wie van der Waals' Doktorarbeit. Nicht nur sicherten ihn diese Ergebnisse experimentell ab, um mit sei-

ner Formel die experimentellen Isothermen von Gasen und Flüssigkeiten erfolgreich zu beschreiben, sondern sie versorgten ihn auch mit den nötigen Daten, um die Konstanten a und b zu bestimmen.

3. Die Person van der Waals^[1]

Johannes Diderik van der Waals wurde am 23. November 1837 in Leiden als erstes von zehn Kindern in eine Tischlerfamilie geboren. Über seine frühe Kindheit ist wenig bekannt, außer dass die bescheidenen Verhältnisse seiner Familie ihm zunächst nur den Besuch der Primarschule erlaubten, er dann aber auf eine fortschrittlichere dreijährige Primarschule ging. Mit vierzehn Jahren verließ er die Schule und nahm eine Anstellung als Lehrer an einer Primarschule an. Diese Tätigkeit füllte ihn offenbar nicht aus, denn er meldete sich bald für die erste einer Reihe von Prüfungen an, die es ihm im Alter von 24 Jahren ermöglichten, Direktor einer Primarschule zu werden. Nach der Schaffung der neuen HBS-Sekundarschulen im Jahr 1863 bewarb er sich auf eine Lehrerstelle an einer solchen und wurde 1865 eingestellt. In dieses Jahr fiel auch seine Hochzeit mit der 18-jährigen Anna Magdalena Smit, mit der er in den folgenden Jahren drei Töchter hatte. Das vierte Kind war ein Sohn, J. D. van der Waals, Jr., der 1908 als Professor für Physik an der Universität von Amsterdam in die Fußstapfen des Vaters treten sollte. Die Familie traf ein Schicksalsschlag, als Anna Magdalena 1881 mit 34 Jahren an Tuberkulose starb.

Van der Waals verdiente nach wie vor den Lebensunterhalt für seine Familie als HBS-Lehrer. 1862 schrieb er sich auch an der Universität Leiden ein. Weil er in der Schule kein Latein gelernt hatte und ihm deshalb die erforderlichen Kenntnisse fehlten, konnte er nicht an den regulären Universitätskursen teilnehmen. Glücklicherweise konnte er aber nach einer Gesetzesänderung mit einer Ausnahmeregelung 1873 seine Doktorarbeit vorlegen. 1874, ein Jahr nach Verleihung des Doktortitels, wurde er stellvertretender Direktor seiner HBS, und 1877 wurde er zum Direktor des Sekundarschulsystems in Den Haag berufen. Ebenfalls 1877, nur sechs Monate später, wurde die wissenschaftliche Bedeutung seiner Doktorarbeit vollständig anerkannt, und er wurde zum Professor für Physik an die erst kurz zuvor neu gegründete Universität von Amsterdam berufen, die die vierte in den Niederlanden war. Während er das Institut für Physik aufbaute, hatte er bereits eine große Zahl an Lehrverpflichtungen. Kipnis et al.^[1] berichten, dass seine „Vorlesungen zur allgemeinen Physik klar, exakt und durchsichtig waren und durch überzeugende Demonstrationen veranschaulicht wurden.“ Vielleicht interessiert noch die weitere Bemerkung: „Die Vorlesungen zur mathematischen Physik waren nicht so klar.“ 1875 wurde van der Waals in die Königliche Akademie der Wissenschaften der Niederlande gewählt, der er 1896 bis 1912 als Generalsekretär vorstand.

Kipnis et al. charakterisieren ihn als „schwerfälligen und staubtrockenen Pedanten. Ein punktgenauer und zurückhaltender Mann von kleiner Statur, monoton in seinem Lebensstil. In allen Belangen war er präzise, seine Vorlesungen und Kurse fielen immer auf die gleiche Zeit von 9 bis 10 und 10 bis 11 Uhr.“

Jahrelang beließ er seine einmal etablierte Routine; jeden Tag wachte er auf, ab und ging zur angemessenen Zeit zu Bett. Er war zu schlicht und gab zu wenig auf allgemeine Konventionen, und dieser Charakterzug bereitete ihm oft Schwierigkeiten.“^[1] Einer seiner Studenten bemerkte: „Der Ruhm änderte weder sein Verhalten noch seine Gewohnheiten. Er lebte wie auf einer Insel, in Einsamkeit und Stille, mit seinen Töchtern.“ Etwas wohlwollender wird er noch „als Mann von profundem gesunden Menschenverstand, mit einzigartiger Selbstdisziplin, enormer Arbeitsleistung und einer bemerkenswerten Gabe zur Organisation“ beschrieben. Seine Bescheidenheit spiegelt sich auch im einleitenden Absatz seines Nobelpreistrags wider: „Jetzt, da ich das Privileg habe, vor dieser auserwählten Versammlung über meine theoretischen Studien zur Natur der Gase und Flüssigkeiten zu sprechen, muss ich meine Abneigung, über mich selbst und meine Arbeiten zu reden, ablegen...“ Van der Waals’ Schüchternheit erklärt auch, warum es heute nur sehr wenige Fotos von ihm gibt. Auf einem der wenigen Fotos (Abbildung 3) ist er zusammen mit seinem eng befreundeten Kollegen Kamerlingh Onnes in dessen Laboratorium zu sehen. Seine Forschung wird durch den Lieblings-Leitsatz seiner späten Jahre treffend charakterisiert: „Matter will always display attraction.“ Van der Waals starb am 8. März 1923.

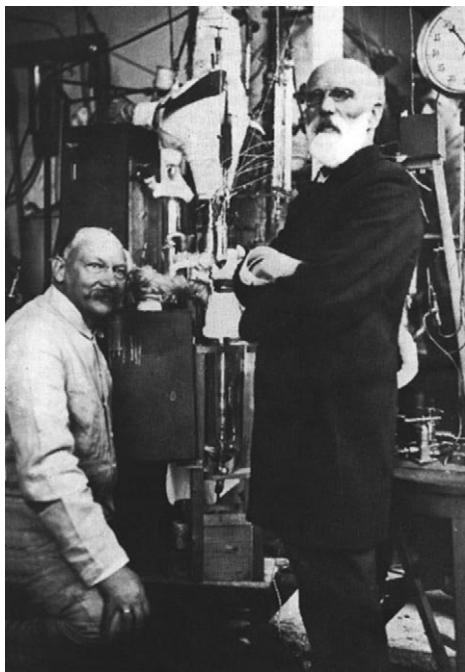


Abbildung 3. J. D. van der Waals (stehend) und Heike Kamerlingh Onnes mit der Apparatur zur Verflüssigung von Helium in Kamerlingh Onnes' Laboratorium in Leiden 1911. (Quelle: Wikipedia)

4. Van der Waals' wissenschaftlicher Beitrag

Die Verleihung des Nobelpreises an van der Waals „für seine Arbeiten über die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten“ bezieht sich weitgehend auf die Forschungen im Zuge seiner Doktorarbeit. Deren erster Teil ist eine

Übersicht über den Virialsatz von Clausius. Auf der Grundlage dieser Theorie fühlte van der Waals sich berechtigt, so wie in Gasen auch „die elementaren Teile einer Flüssigkeit wie ‘Partikel’“ zu behandeln.

Im Gegensatz zu Maxwell und Clausius, die in ihren früheren Theorien, wie van der Waals es ausdrückte, die „Breite“ der Partikel berücksichtigt hatten, fühlte er die Notwendigkeit, ebenso deren „Dicke“ zu berücksichtigen und behandelte sie deshalb als kugelförmige Objekte. Wegen der Größe der Moleküle wird dann die mittlere freie Weglänge um den Faktor $(V-b)/V$ kürzer, wobei b das Vierfache der Summe der Volumina der Moleküle ist. Weil der Druck invers proportional zur mittleren freien Weglänge ist, muss nach van der Waals der korrekte Druck $P' = [V/(V-b)]P$ sein und somit der Ausdruck PV im idealen Gasgesetz durch $P'(V-b)$ ersetzt werden. Dies erklärt seine Korrektur zum molaren Volumen.

Wie bereits erwähnt, rechtfertigt van der Waals seine Annahme, dass Anziehungskräfte wichtig sind, mit der Theorie des Marquis de Laplace zur Kapillarität^[21] und dem Joule-Thomson-Effekt; Effekte durch Abstoßungskräfte schließt er jedoch aus. Darüber hinaus folgert er, dass sich die Kräfte zwischen den Partikeln im Medium gegenseitig aufheben und nur an der Oberfläche fühlbar werden. Unter der Annahme, dass die Moleküle an der Oberfläche in das Innere hinein gezogen werden, präsentiert er dann in § 36, am Ende des ersten Teils seiner Doktorarbeit, eine einfache Abschätzung des Effekts der Anziehungskräfte auf den Druck. Dieser Effekt ist proportional zur Dichte der „gezogenen“ Teilchen mal der Dichte der „ziehenden“ Moleküle. Weil die Dichte umgekehrt proportional zum Volumen ist, ist der Druck an der Oberfläche niedriger als im Inneren, und zwar um den Betrag a/V^2 . Diese einfache Herleitung erklärt den ersten Ausdruck $(P + a/V^2)$ in der Van-der-Waals-Gleichung. Rückblickend muss die Einführung dieses Ausdrucks als genialer Einfall gewertet werden, denn er bedeutet, dass bei $V \rightarrow \infty$ der Oberflächeneffekt verschwindet und die Van-der-Waals-Gleichung zum idealen Gasgesetz wird, während bei hohen Temperaturen der Effekt der Anziehungskräfte verschwindet. Zusätzlich wird die Gleichung durch den neuen Ausdruck in V kubisch, sodass sich die Isothermen von monoton fallenden Kurven oberhalb des kritischen Punkts zu Kurven mit Minimum und Maximum unterhalb des kritischen Punkts wandeln (Abbildung 4). Dadurch werden die Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten sowie die Koexistenz beider Zustände in einer Theorie vereint.

Der zweite Teil der Dissertation ist der Bestimmung der Konstanten a und b gewidmet und nimmt Regnaults^[24] Daten zur Gaskompressibilität und Andrews'^[25] nur wenige Jahre zuvor ermittelte Isothermen als Grundlage. Die Bedeutung dieser Werte für seine Zustandsgleichung diskutiert er dann in den letzten Abschnitten. 1898 stellte Boltzmann in seinem berühmten Buch „Vorlesungen über Gastheorie“ einige Inkonsistenzen in den Van-der-Waals'schen Annahmen fest, aber folgert nach einer gründlicheren Untersuchung, dass die Van-der-Waals-Gleichung „vollkommen berechtigt“ ist.^[26] Nachdem die Gleichung allgemeine Verbreitung gefunden hatte, wurde bald klar, dass sie nur eine Näherung darstellte. Um ihre Genauigkeit zu verbessern, wurden bis 1919 über 91

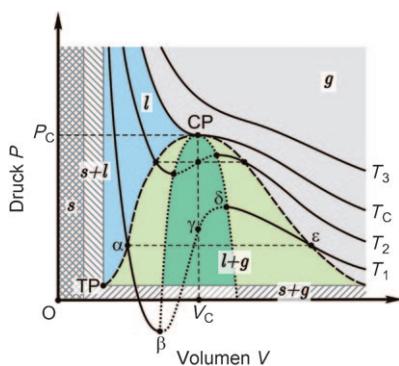


Abbildung 4. Typisches Phasendiagramm mit vier typischen Isothermen, die durch die Zustandsgleichung von van der Waals vorhergesagt werden: g , l und s bezeichnen den gasförmigen, flüssigen und festen Zustand, $s+l$, $l+g$ und $s+g$ Regionen der Koexistenz. CP und TP markieren den kritischen Punkt und den Tripelpunkt. Im zentralen dunkelgrünen Bereich koexistieren immer zwei Phasen, während im hellgrünen Bereich das System metastabil sein kann.

Änderungen vorgeschlagen.^[27] Bis heute jedoch findet die Originalformel wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit allgemeine Verwendung.

Abbildung 4 zeigt einen typischen Isothermensatz, der mit der Van-der-Waals-Gleichung erhalten wurde. Bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punkts (CP) fallen die Isothermen mit denen eines idealen Gases zusammen. Unterhalb des kritischen Punkts kennzeichnen die Punkte gleichen Drucks, die in Abbildung 4 durch die horizontale Linie α – ϵ markiert sind, den Übergang von einer Flüssigkeit kleineren Volumens, zum Beispiel am Punkt α , zu einer Region, wo beide Zustände koexistieren. Diese Region endet bei höherem Volumen, zum Beispiel am Punkt ϵ , im reinen Gas. Infolge der kubischen Natur der Van-der-Waals-Gleichung zeigen die Isothermen zwischen diesen Randpunkten in der Koexistenzregion ein Maximum und ein Minimum. Folgerichtig schloss van der Waals, dass die beiden Extrempunkte für die heutige Spinodale genannten Linien bestimmend sind, die den Übergang aus dem Zustand einer überdehnten metastabilen Flüssigkeit (z.B. Punkt β in Abbildung 4) oder eines übersättigten metastabilen Gases (Punkt δ) kennzeichnen. Van der Waals scheint auch bemerkt zu haben, dass unter bestimmten Bedingungen der Druck, wie an Punkt β zu sehen, negativ werden kann. Solche Bedingungen können heute durch starke Schallimpulse erreicht werden. Die S-Form der Isothermen markiert einen wesentlichen Unterschied zu den Gleichgewichtsmessungen von Andrews und einer früheren Theorie von Maxwell, die nur horizontale Linien vorausgesetzt hatten.

Mit seiner Formel war van der Waals auch in der Lage, kritische Temperaturen, Drücke und Volumina als Funktion der Parameter a und b vorauszusagen. Seine Ergebnisse stimmten überraschend gut mit den damals verfügbaren Daten überein.

Gegen Ende seiner Dissertation schätzte er anhand seiner empirischen Werte für b den Abstand zwischen den Molekülen zum Zeitpunkt ihres Aufeinandertreffens. Für Ether und Alkohol nennt er Werte von 4.0 bzw. 2.7 Å. Diese Abstände entsprechen ziemlich gut den Abständen der dichtesten Annäherung, die mit modernen Wechselwirkungspotentialen errechnet werden. Nach einer einfachen Rechnung mit heutigen Potentialparametern beschreibt der aus der Van-der-Waals-Gleichung vorausgesagte Wert für a bemerkenswert genau die Stärke der weitreichenden Dispersionskräfte. Erst 1927 erklärte S. C. Wang^[28] die langreichweite Anziehung mithilfe der damals neuen Quantenmechanik.

Seinen zweiten wichtigen Beitrag hatte van der Waals 1880 mit dem *Prinzip der korrespondierenden Zustände* (LCS), das er in der Zeitschrift der niederländischen Akademie der Wissenschaften veröffentlichte.^[7] Indem er die Werte für Volumen, Temperatur und Druck durch die kritischen Werte teilte, erhielt er eine universelle Zustandsgleichung, die sich als bemerkenswert genau erwies. Van der Waals meinte, dass die „essenzielle Bedeutung“ des Prinzips der korrespondierenden Zustände darin lag, dass alle Substanzen einer einzigen Gattung angehören, „so wie alle Menschen zur Gattung Homo gehören“. Kamerlingh Onnes, dessen enge Zusammenarbeit mit van der Waals in den 1880ern begann, nutzte als erster das LCS zur Verflüssigung von Luft, später zur Verflüssigung von H₂. Bei seinen Versuchen zur Verflüssigung von Helium war es für Kamerlingh Onnes notwendig, den kritischen Punkt von Helium, bei $T=5.2$ K, aus den bekannten Wasserstoffisothermen um den kritischen Punkt herum exakt vorhersagen zu können. Selbst heute noch sind das Prinzip der korrespondierenden Zustände und die quantenmechanisch modifizierte Theorie, das „Quantentheorem der korrespondierenden Zustände“,^[29] von großer praktischer und theoretischer Bedeutung.

Ein weiterer wichtiger Beitrag war seine Theorie der binären Mischungen („Molekulare Theorie einer aus zwei verschiedenen Spezies bestehenden Substanz“).^[30] Hier zeigte er, dass seine Zustandsgleichung auch auf flüssige Mischungen angewendet werden kann. Die Koeffizienten a und b sind in diesem Fall direkt vom Molenbruch x abhängig, um sicherzustellen, dass sie sich mit zunehmender Konzentration auch kontinuierlich ändern. Dieses Problem beschäftigte ihn bis in seine späten Jahre hinein und entfachte unter seinen niederländischen Kollegen D. J. Korteweg (1848–1941), J. J. van Laar (1869–1938) und J. P. Kuenen (1866–1922) eine rege theoretische Forschungsaktivität, deren Ergebnisse von großer Bedeutung für die industrielle Chemie und sogar für die Geochemie sind. Ein weiterer wesentlicher Beitrag beschäftigte sich mit dem Phänomen der Kapillarität.^[31]

In seinem Nachruf^[32] von 1923 bemerkte Kamerlingh Onnes, dass van der Waals sich mit dem hoch interessanten Problem der Konglomeration einer größeren Zahl an Molekülen befasst hatte. Offensichtlich hatte van der Waals schon sehr früh die Bedeutung der Clusterchemie und -physik vorausgesehen, die erst in den letzten 20 Jahren zu einem weiten Forschungsfeld geworden ist.

5. Van der Waals' Vermächtnis

Die Bedeutung der Arbeiten von van der Waals lässt sich knapp dahingehend zusammenfassen, dass er als erster den Einfluss von intermolekularen Kräften auf messbare makroskopische Quantitäten wie Druck, Volumen (Dichte) und den

Zustand einer gegebenen Substanz nachgewiesen hat. Im 19. Jahrhundert gab es viele Vorstellungen zu intermolekularen Kräften, die sich sogar bis zu den frühen Philosophen der griechischen und römischen Epochen zurückverfolgen lassen. Van der Waals demonstrierte jedoch zum ersten Mal überzeugend, dass diese Kräfte entscheidend für das Verstehen von Materie sind. Fast sofort hatte seine Arbeit fundamentalen Einfluss auf die Entwicklung der niederländischen Physik und Chemie. Kamerlingh Onnes beschrieb dies so:^[32] „Er eröffnete die Zeit (das Zweite Goldene Zeitalter) der niederländischen Wissenschaften“. Als führende niederländische Autorität seiner Zeit lehrte und inspirierte er viele Chemiker und Physiker im „Zweiten Goldenen Zeitalter“. Auch heute noch zeichnen sich niederländische Wissenschaftler durch besondere Leistungen in der Molekülphysik und der chemischen Physik aus. Über viele Jahre, bis hin zum Zweiten Weltkrieg, waren Amsterdam und Leiden die weltweit führenden Zentren experimenteller Forschung in den Molekülwissenschaften. Seit van der Waals haben viele wichtige theoretische Untersuchungen, computergestützte Rechnungen und experimentelle Erkenntnisse unser Verständnis der Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten erheblich erweitert. Niederländische Wissenschaftler stimulierten mit Präzisionsmessungen zur Zustandsgleichung und zu Transportgleichungen die statistische Mechanik und Quantenchemie, sodass auf diesen Gebieten immense Fortschritte erzielt wurden. Ab Mitte des letzten Jahrhunderts standen neue, genauere Daten über die intermolekularen Potentiale aus Molekularstrahl-Streuexperimenten zur Verfügung. Der sogleich angestellte Vergleich zwischen präzisem Beugungsexperiment und quantenmechanischer Potentialrechnung diente der Methodenverfeinerung auf beiden Gebieten. Allerdings beschränkt sich unser Wissen über die intermolekularen Kräfte auch heute nur auf kleine Moleküle, obwohl es immense Fortschritte gegeben hat. Besonders das Verständnis der intermolekularen Wechselwirkungen in großen biologischen Systemen ist nach wie vor eine große Herausforderung.

Heute wird der Name van der Waals mit vielen modernen physikalischen Größen zusammen genannt, zum Beispiel mit Van-der-Waals-Bindungen, Van-der-Waals-Clustern, Van-der-Waals-Konstanten, Van-der-Waals-Kräften, Van-der-

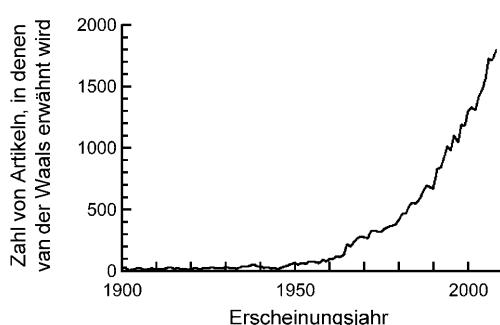


Abbildung 5. Zahl der wissenschaftlichen Artikel mit dem Begriff van der Waals in Titel, Zusammenfassung oder Stichwörtern (Basis: Literaturdatenbank der Chemical Abstracts), aufgetragen gegen das Erscheinungsjahr.

Waals-Gasen und Van-der-Waals-Radien. Welchen Einfluss van der Waals auf die moderne Wissenschaft hatte und noch hat, dokumentiert eindrucksvoll Abbildung 5, in der die Zahl wissenschaftlicher Artikel mit dem Begriff „van der Waals“ im Titel, in der Zusammenfassung oder im Stichwortverzeichnis als Funktion des Publikationsjahrs aufgetragen ist. Der steile Anstieg der letzten Jahre zeigt, dass van der Waals’ Einfluss immer noch immens ist und in Zukunft noch größer sein wird.

Eingegangen am 20. April 2010
Online veröffentlicht am 12. November 2010
Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg

- [1] Y. Kipnis, B. E. Yavelov, J. S. Rowlinson, *Van der Waals and Molecular Sciences*, Clarendon Press/Oxford University Press, Oxford, **1996**.
- [2] J. D. van der Waals, *Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes* (Hrsg.: F. Roth), Barth, Leipzig (**1881**). Dies ist die erste deutsche Übersetzung der Dissertation von van der Waals.
- [3] J. D. van der Waals, J. S. Rowlinson, *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States. Studies in Statistical Mechanics, Vol. 14*, North-Holland, Amsterdam, **1988**; USA: Alleiniger Händler für die USA und Kanada, Elsevier. Kapitel 14 (S. 121–239) enthält eine leicht überarbeitete Version der ersten englischen Übersetzung der Dissertation von van der Waals von R. Threlfall und J. F. Adair aus dem Jahr 1890.
- [4] J. C. Maxwell, *Nature* **1874**, *10*, 477.
- [5] J. C. Maxwell, *Nature* **1875**, *11*, 367.
- [6] E. Wiedemann, *Beibl. Ann. Physik* **1877**, *1*, 10.
- [7] J. D. van der Waals, *Verhand. Kon. Akad.* **1880**, *20*, No. 5, 1. Dieser Artikel ist in der deutschen Übersetzung der Dissertation von van der Waals durch F. Roth enthalten (Lit. [2]).
- [8] B. Willink, *Soc. Studies of Science* **1991**, *21*, 503.
- [9] Willink^[8] berichtet, dass die Niederlande im Zeitraum von 1901–1910 0.727 Nobelpreise für Wissenschaften pro Million Einwohner erhielten – in weitem Abstand folgen die Schweiz (0.278), Deutschland (0.198) und Frankreich (0.153).
- [10] W. Voigt, *Chem.-Ztg.* **1913**, *148*, 1518.
- [11] O. E. Meyer, *Die kinetische Theorie der Gase*, Maruschke und Berndt, Breslau, **1877**.
- [12] R. Clausius, *Ann. Phys.* **1857**, *141*, 333.
- [13] R. Clausius, *Philos. Mag. Series 4* **1859**, *17*, 81.
- [14] J. C. Maxwell, *Philos. Mag. Series 4* **1860**, *19*, 19.
- [15] L. Boltzmann, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl.* **1868**, *58*, 517; L. Boltzmann, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl. Abt. II* **1871**, *63*, 397.
- [16] J. C. Maxwell, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1867**, *157*, 49.
- [17] R. Clausius, *Ann. Phys.* **1870**, *141*, 124; R. Clausius, *Philos. Mag.* **1870**, *40*, 122.
- [18] G. Ertl, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6724; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6600.
- [19] W. Thomson (Lord Kelvin), *Philos. Mag. Series 4* **1867**, *34*, 15.
- [20] H. L. F. von Helmholtz, *Crelle-Borchard's J. Mathemat.* **1858**, *55*, 25.
- [21] Marquise de Laplace, *Traité de Mécanique Céleste*, Courcier, Paris, **1806**. Englische Übersetzung: N. Bowditch, *Celestial Mechanics by the Marquis de Laplace*, Vol. 4, Little and Brown, Boston, **1839**, Nachdruck **1966** (Chelsea, Bronx).
- [22] O. E. Meyer^[11] berichtet, dass Boltzmann den Abstand der geringsten Annäherung zweier Wassermoleküle aus der Kompressibilität von Wasser erhalten hat. (L. Boltzmann, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl., Abt. II* **1872**, *66*, 213.). Außerdem schreibt Meyer, dass die Moleküle in der

- Gasphase und der flüssigen Phase identisch sind und nur ihre Bewegung unterschiedlich ist.
- [23] C. Cagniard de La Tour, *Ann. Chim. Phys.* **1822**, 21, 127.
- [24] H. V. Regnault, *Acad. Sci. Inst. France* **1847**, 1033ff.
- [25] T. Andrews, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1969**, 159, 575; T. Andrews, *Philos. Mag. Series 4* **1870**, 39, 150.
- [26] L. Boltzmann, *Vorlesungen über Gastheorie*, **1898**. Die Ableitung der Van-der-Waals-Gleichung steht in Kapitel 5.
- [27] J. P. Kuenen, *Die Eigenschaften der Gase*, **1919**, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, S. 376–380.
- [28] S. C. Wang, *Phys. Z.* **1927**, 28, 663.
- [29] J. de Boer, *Phys. XIV* **1948**, 2–3, 139.
- [30] Eine ausführliche Beschreibung der Forschung von van der Waals zu Flüssigkeiten: J. Levelt Sengers, *How Fluids Unmix*, Royal Netherlands Academy of Sciences, Amsterdam, **2002**.
- [31] J. D. van der Waals, *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* **1894**, 13, 657.
- [32] H. Kamerling Onnes, *Nature* **1923**, 2792, 609.

Neugierig? Sachbücher von WILEY-VCH

GEORG SCHWEDT

Chemie und Literatur

– ein ungewöhnlicher Flirt

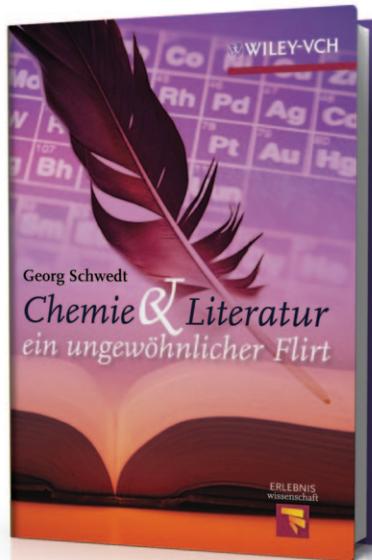
ISBN: 978-3527-32481-1

September 2009 · 284 S. mit 25 Abb.

Gebunden · € 24,90

„Chemie in der Weltliteratur“ verbindet Schwedts Leidenschaft für das Stoffliche mit der für die Literatur. Aus Aldous Huxleys düsterer Zukunftsvision „Schöne neue Welt“ zitiert er Abschnitte über die chemischen Verwertungsprozesse oder das Klonen von Embryonen und erklärt die Hintergründe. Nicht fehlen darf natürlich die Geschichte von Jean-Baptiste Grenouille aus Patrick Süßkinds Erfolgsroman „Das Parfüm“. Die Experimente des genialischen Parfümeurs und Mörders kann der Leser hier 1:1 nachvollziehen.

Das ist ein ganz besonderes Buch für alle, die einmal über die Grenzen ihres Faches hinausdenken wollen, aber natürlich auch für diejenigen, die nach dem etwas anderen Zugang zur Chemie suchen.



529540098_hu

WILEY-VCH

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400 • Fax +49 (0) 62 01-606-184 • E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch