

# BUNSEN MAGAZIN



- Leitartikel  
**Ostwald, Großbothen und der Chemie-Nobelpreis 2005** S. 158
  
- Forschung  
**Hochauflösende Detektion von Spurenelementen in Eisbohrkernen mit einem neuen Laserablations-ICP-MS-Verfahren** S. 167
  
- Aspekte  
**Quantenchemie: Von Clustern zu Festkörpern** S. 172
  
- Rückblick  
**Ein Jahrhundert III. Hauptsatz der Thermodynamik** S. 178



Heinz Behret

## Ostwald, Großbothen und der Chemie-Nobelpreis 2005



Wilhelm Ostwald gemeinsam mit Nernst, Vant' Hoff, mit bedeutenden Wissenschaftlern und Fabrikdirektoren dieser Zeit, hat 1894 unsere Gesellschaft gegründet und wurde auch zum ersten "Ersten Vorsitzenden" gewählt. Leipzig und das nicht weit davon entfernte Großbothen sind wichtige Stationen seines Wirkens: Einen Großteil seiner späteren Lebenszeit bis zu seinem Tod 1932 hat der Nobelpreisträger für Chemie in Großbothen in Sachsen in dem von ihm selbst gestalteten bedeutenden Anwesen verbracht. Mehrere Gebäude, herausragend die Villa Energie mit dem Laboratorium Wilhelm Ostwalds, und der große Park bilden das einzigartige und erhaltene Ensemble.

Der Erhalt der historischen Stätte und die Gründung eines Fördervereins Großbothen wurde "nach der Wende" von der Bunsen-Gesellschaft sofort aktiv unterstützt. Unter den vielen bedeutenden Denkstätten der Geisteswissenschaften, der Kunst, der Musiker und Dichter, der Philosophen, stellt sich Ostwalds Großbothen als eine der wenigen Denkstätten der Naturwissenschaft vor, in ihrer Größe und ihrer Gesamtwirkung sogar einzigartig nicht nur in Deutschland. Die Bedeutung dieses Arbeitsumfeldes des ersten deutschen Nobelpreisträgers der Chemie wurde von der Staatseite auch erkannt und in den letzten 15 Jahren vom Freistaat Sachsen unterstützt.

Die sich in diesem Jahr andeutenden dunklen Wolken am Horizont von Großbothen wurden von vielen Seiten wahrgenommen, das sächsische Staatsministerium erhielt eindringliche Wetterwarnungen aus der ganzen Welt. Auch die Geschäftsführer der drei wissenschaftlichen Gesellschaften Dechema, GDCh und DBG pilgerten nach Dresden und wurden bei der Ministerin gemeinsam vorstellig. Unterstrichen wird die Wahrnehmung noch dadurch, dass schließlich die Gesellschaft Deutscher Chemiker das gesamte Anwesen in Großbothen mit der Unterstützung der Bunsen-Gesellschaft im September dieses Jahres in die bedeutende Reihe der "Historische Stätten der Chemie" aufgenommen hat. Wir werden darüber im nächsten Bunsen-Magazin berichten. Vom Ministerium kommen inzwischen günstigere Wetterprognosen.

Und die wissenschaftlichen Gesellschaften haben ihre aktive Mitarbeit an einem tragfähigen Zukunftskonzept und an effektiver Nutzung zugesagt.

Zukunft braucht Herkunft! Wilhelm Ostwald ist einer der Väter der physikalischen Chemie und hat stets die Verknüpfung von Grundlagen und Anwendung nicht nur gepredigt, sondern auch selbst in beispielloser Weise vorgelebt. Das katalytische Ostwald-Brauer-Verfahren ist nur ein Beispiel. Ostwald als Nobelpreisträger ist mit der Katalyse untrennbar verbunden.

Grundlagen und Anwendung sind mit Metathese und Katalyse der Inhalt der Verleihung der Nobelpreise in Chemie in diesem Jahr. Die Katalysatoren von Yves Chauvin am französischen Institut für Erdölforschung - heute Ehrendirektor des Instituts - haben ihre Anwendung gefunden. "Metathese ist ein Beispiel dafür, wie Grundlagenforschung zum Wohle des Menschen, der Gesellschaft und der Umwelt angewandt worden ist" betont das Nobelpreiskomitee.

Ebenso angewandt werden die wasserlöslichen Katalysatoren von Robert Grubbs vom Massachusetts Institute of Technology (MIT) und die an Luftstabilen Katalysatoren von Richard Schrock vom California Institute of Technology, der die ersten Katalysatoren dieser Art hergestellt hat. Die "Reaktionsbeschleuniger" werden in der Pharmaindustrie, zur Herstellung von Antibiotika oder auch Parfüm eingesetzt. Auch in der makromolekularen Chemie wird die Metathese bereits seit mehr als zwei Jahrzehnten eingesetzt, ein Polyoctenamer ist seit vielen Jahren auf dem Markt, ein teilkristalliner Kautschuk (Degussa), der vorwiegend in der Kautschukindustrie eingesetzt wird: pars pro toto darf genügen.

Nobelpreis 1909, Nobelpreis 2005. Zukunft braucht Herkunft! Und wie geht es weiter? Bleiben wir in Deutschland, bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, bei unserer Bunsen-Gesellschaft und der Katalyse: In Verbindung mit dem Schwerpunktprogramm der DFG "Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der heterogenen Katalyse" findet vom 25. bis 27. Mai 2006 in Erlangen die Bunsentagung statt. Dass dies das zentrale Treffen der Physikochemiker - von Katalytikern, Chemikern, Physikern und Ingenieurwissenschaftlern - aber auch der Wissenschaftler mit den Anwendern im nächsten Jahr sein wird, braucht eigentlich nicht betont zu werden.

Heinz Behret, Frankfurt

Dr. Heinz Behret  
Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie  
Varrentrappstraße 40-42, D-60486 Frankfurt  
Tel. 069 / 79 17-201, Fax 069 / 79 17-450  
H.Behret@bunsen.de

|   |  |            |
|---|--|------------|
| <b>LEITARTIKEL</b>                              | <b>Heinz Behret</b><br>Ostwald, Großbothen und der Chemie-Nobelpreis 2005  | <b>158</b> |
| <b>FORSCHUNG</b>                                | <b>Michael Kriews, Dorothee Dick und Heiko Reinhardt</b><br>Hochaufgelöste Detektion von Spurenelementen in Eisbohrkernen mit einem neuen Laserablations-ICP-MS-Verfahren                  | <b>167</b> |
| <b>ASPEKTE</b>                                  | <b>Karl Jug und Thomas Bredow</b><br>Quantenchemie: Von Clustern zu Festkörpern  | <b>172</b> |
| <b>RÜCKBLICK</b>                                | <b>Hans-Georg Bartel</b><br>Ein Jahrhundert III. Hauptsatz der Thermodynamik   | <b>178</b> |
| <b>TAGUNGEN</b>                                 | <b>Rolf Hempelmann</b><br>88. Internationales Bunsen Discussion Meeting<br>"Magnetic Colloidal Fluids: Preparation, Characterization, Physical Properties and Applications" in Saarbrücken | <b>183</b> |
|   | <b>Christof Wöll und Katharina Al-Shamery</b><br>89th International Bunsen Discussion Meeting<br>Chemical processes at oxide surfaces: from experiment to theory in Meschede               | <b>185</b> |
|   | <b>Robin Haunschild, Sebastian Metz und Ralf Tonner</b><br>41. Symposium for Theoretical Chemistry   | <b>187</b> |
| <b>NACHRICHTEN</b>                              | Nachruf für Dr. Karl Schuhmann   | <b>188</b> |
|   | Personalia   | <b>189</b> |
|   | Veranstaltungen  | <b>190</b> |
| <b>DIE LETZTE SEITE</b>                         | <b>Renieh Dlomsrev</b><br>Fußball, alte Griechen, Op-Art und Davidstern  | <b>191</b> |
| <b>ZEITSCHRIFT FÜR<br/>PHYSIKALISCHE CHEMIE</b> | Inhalt Heft 10/2004  | <b>193</b> |
| <b>GDCH</b>                                     | Die GDCh-Jahrestagung findet eine Struktur   | <b>194</b> |



**Zum Titebild**  
Das Bild zeigt die Atkabucht in der Antarktis, fotografiert von Dr. Gerd König-Langlo, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung; siehe Artikel Seite 167

Michael Kriews, Dorothee Dick und Heiko Reinhardt

## Physikalische Chemie in der Polarforschung

# - Hoचाufgelöste Detektion von Spurenelementen in Eisbohrkernen mit einem neuen Laserablations-ICP-MS-Verfahren -

### DAS ALFRED-WEGENER-INSTITUT FÜR POLAR- UND MEERES-FORSCHUNG

Polar- und Meeresforschung sind zentrale Themen der Erdsystem- und globalen Umweltforschung. Die Stiftung Alfred-Wegener-Institut führt wissenschaftliche Projekte in der Arktis, Antarktis und den gemäßigten Breiten durch. Sie koordiniert die Polarforschung in Deutschland und stellt die für Polarexpeditionen erforderliche Ausrüstung und Logistik zur Verfügung.

1980 wurde das Institut in Bremerhaven als Stiftung des öffentlichen Rechts gegründet. Die Stiftung Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung umfasst das Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung in Bremerhaven, die Forschungsstelle Potsdam, die Biologische Anstalt Helgoland und die Wattenmeerstation Sylt. Sie ist Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren (HGF) und beschäftigt rund 780 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter.

Ziel der wissenschaftlichen Arbeit ist ein besseres Verständnis der Beziehungen zwischen Ozean, Eis und Atmosphäre, der Tier- und Pflanzenwelt der Arktis und Antarktis sowie der Entwicklungsgeschichte der polaren Kontinente und Meere. Die Polargebiete der Erde zeichnen sich durch starke saisonale und kurz- bis langfristige Veränderungen der Umweltbedingungen aus. Diese wirken über die Atmosphäre, die Ozeane und die Vereisung intensiv auf die Entwicklung des weltweiten Klimas und auf die speziellen Ökosysteme im Meer und an Land ein. Die moderne Polar- und Meeresforschung trägt dazu bei globale Zusammenhänge aufzuklären und Informationen über unsere Umwelt zu liefern. Wissenschaftler verschiedener Disziplinen arbeiten am AWI gemeinsam und fachübergreifend an der Erforschung von Klima-, Bio- und Geosystemen, um das Gesamtsystem Erde besser zu verstehen.

Einer der Forschungsbereiche des Instituts ist der Fachbereich Geosystem, in dem die Prozesse unserer Erde erfasst und untersucht werden, die die Entwicklung des Klimas prägen. Diese spiegeln sich im Sedimentaufbau der Ozeane, in terrestrischen Ablagerungen und in den polaren Eiskappen wider. Letztere werden im Fachbereich Geowissenschaften von Wissenschaftlern der Sektion Glaziologie untersucht. Ein Teil der dort durchgeführten Arbeiten mit physikalisch-chemischen Hintergrund wird im Folgenden dargestellt.

### DAS EIS DER POLARGEBIETE ALS KLIMAARCHIV

Das Eis der Polarregionen enthält Informationen über das Paläoklima und bietet für die Untersuchung der natürlichen Klimavariabilität eine wichtige Datenbasis. Die Untersuchung von Eisbohrkernen aus

M. Kriews, D. Dick, H. Reinhardt,  
Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung,  
Am Handelshafen 12, 27570 Bremerhaven  
Tel. 0471 / 48 31-14 20, Fax 0471 / 48 31-11 49  
mkriews@awi-bremerhaven.de

polaren Eisschilden ermöglicht eine Rekonstruktion des Erdklimas von bis zu 850000 Jahre zurück in die Vergangenheit. Die atmosphärischen Spurenstoffe, die zusammen mit dem Niederschlag Jahr für Jahr auf den Eisschilden deponiert werden, unterliegen starken natürlichen Schwankungen sowohl auf großen (Wechsel zwischen einer Warm- und Kaltzeit), als auch auf kleinen Zeitskalen von Jahrzehnten bis hin zu saisonalen Variationen. Umweltbedingte Veränderungen können als chemische und physikalische Parameter in Eiskernen detektiert werden. Unter den chemischen Parametern interessieren auch die Spurenelemente. Die Analyse ihrer Signaturen im Eis geben Hinweise über Quellstärke und Transportmechanismen von Aerosolen der Paläoatmosphäre sowie über den Paläovulkanismus (Legrand und Delmas 1994, Boutron et al. 1994). Die Analysen aus den Eisbohrkernen liefern einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der natürlichen Klimavariabilität.

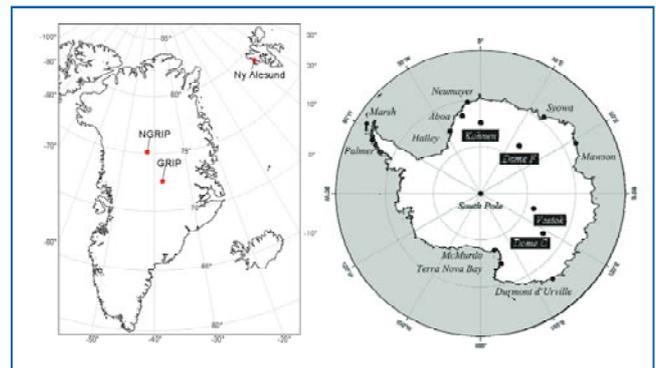


Abbildung 1: Einige Tiefbohrungen von Eiskernen auf Grönland und in der Antarktis in den Polarregionen.

Je nach zu untersuchendem Spurenstoff, Anion, Kation oder Molekül wird eine bestimmte Analysenmethode angewendet. Allen Methoden ist gemein, dass vor der eigentlichen Analyse hohe Ansprüche an die Probenahme, Probenvorbereitung und schließlich an die Analysetechnik gestellt werden. Durch die besondere geographische und meteorologische Lage der Polargebiete, ist der Einfluss durch luftgetragene Stäube und biogene Emissionen aus Böden und Pflanzen von den Kontinenten her stark vermindert. Die zu erwarteten Konzentrationen sind daher gering.

Die bisher bekannten Verfahren mit chemisch-physikalischen Methoden zur elementanalytischen Untersuchung liefern keine ausreichend hohe Auflösung der Messwerte, die den Erfordernissen der sehr dünnen Schichten im Eis großer Tiefen, wo die Jahresschichten aufgrund des hohen Drucks nur wenige Millimeter oder weniger dick sind, gerecht werden. Die Proben müssen in aufwändigen Präparationsverfahren aufgeschmolzen, angereichert und mit Chemikalien versetzt werden, um sie zu analysieren. Durch die relativ großen Volumina, die zur Analyse benötigt werden, verringert sich die Ortsauflösung und damit auch die

Zeitauflösung (Jahresschichten) der detektierten Spurenelemente in einer Eisprobe. Daneben ist eine auftretende Probeverschmutzung durch Kontakt mit unterschiedlichen Flüssigkeiten, Gefäßen und Verfahrensvorrichtungen nicht auszuschließen.

Bisher mussten für eine Analyse etwa fünf Gramm Eis geschmolzen werden. Mit einem von uns neu entwickelten Eisanalyse-Verfahren (LA-ICP-MS = Laserablation induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie) können geringste Elementgehalte (Ultrapurenbereich) in Eisbohrkernproben mit einer bisher nicht erreichten räumlichen und damit zeitlichen Auflösung gemessen werden. Auch in tiefen Eisschichten werden nur 1,5 mg gefrorene Probe benötigt, dies entspricht einer räumlichen Auflösung von ca. 150 µm.

**GRUNDLAGEN**

Die LA-ICP-MS ist eine vielseitig einsetzbare Methode für die Analyse von Feststoffen aus den unterschiedlichsten Bereichen, wie z.B. geologische, archäologische und biologische Proben. Die Vorteile der LA-ICP-MS gegenüber der Lösungsanalytik liegen in der erreichbaren räumlichen Auflösung und der reduzierten Kontaminationsgefahr sowie dem Wegfall einer Probenvorbereitung, wie sie für die Analyse vieler Probenlösungen notwendig ist, z.B. ein oxidativer Vollaufschluss. Einen Übersichtsartikel über die Feststoffanalyse mit LA-ICP-MS liefern Günther et al. (1999). Hoffmann et al. (1994) beschreiben die Untersuchung von Eichen, deren Jahresringe Informationen über verschiedene saisonale Wachstumsphasen und veränderte Umweltbedingungen enthalten.

**EXPERIMENTELLES**

Bei dem von uns entwickelten Analyseverfahren (Reinhardt et al. 2001) wird ein Laserablationssystem (Abb. 3) in Kombination mit einem Quadrupol-ICP-MS ELAN 6000 (PE-Sciex) oder einem Time-of Flight-ICP-MS (Analytik Jena) eingesetzt. Die Wellenlänge des Laserlichts, wie es mit einem Nd-YAG Laser (Indi 10-Spectra Physics) erzeugt wird, liegt im infraroten Bereich (1064 nm). Dort wird ein um 2-3 Größenordnungen höherer Absorptionskoeffizient gegenüber den UV-Wellenlängen, wie sie vielfach für die Analysen geologischer und biologischer Proben eingesetzt wird, erreicht (Abb. 2).

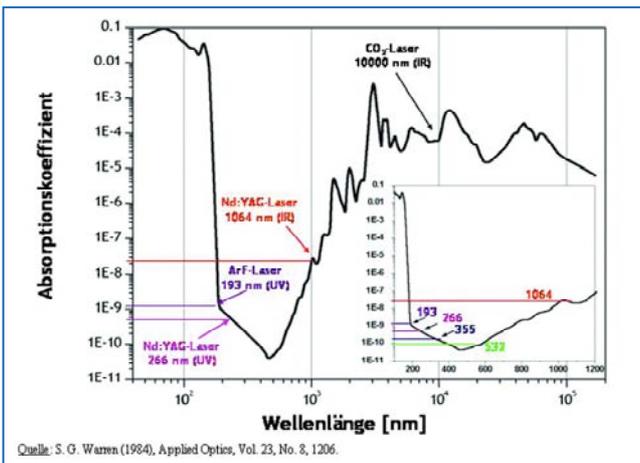


Abbildung 2: Absorptionskoeffizienten verschiedener Wellenlängen in Eis.

Zur Untersuchung der entlang der Kernachse geschnittenen und anschließend dekontaminierten gefrorenen Eisbohrkernstücke (Abb. 3), die eine Länge von bis zu 10 cm und eine Breite von 5 cm haben können, wird eine von uns entwickelte und patentierte, auf -45°C kühlbare Probenkammer (Abb. 4) eingesetzt (Kriews et al. 2001). Abbildung 5 zeigt ein Foto der Laserablationseinheit zusammen mit der neu entwickelten Kryo-Probenkammer (Cryolac™).

Das Bearbeiten der Eisproben erfolgt in einem Kaltlabor bei -25°C unter einer Reinraumwerkbank mit speziellen Werkzeugen, die die Probe nicht kontaminieren. Die nachfolgenden Analysen werden in einem Reinraumlabor durchgeführt, um keine Verunreinigungen aus der Umgebungsluft in die Proben einzutragen.



Abbildung 3: Ein Eiskern wird dem Kernrohr nach der Bohrung entnommen. Der Durchmesser des Kerns ist ca. 10 cm und hat eine Länge von ca. 1-2 m.

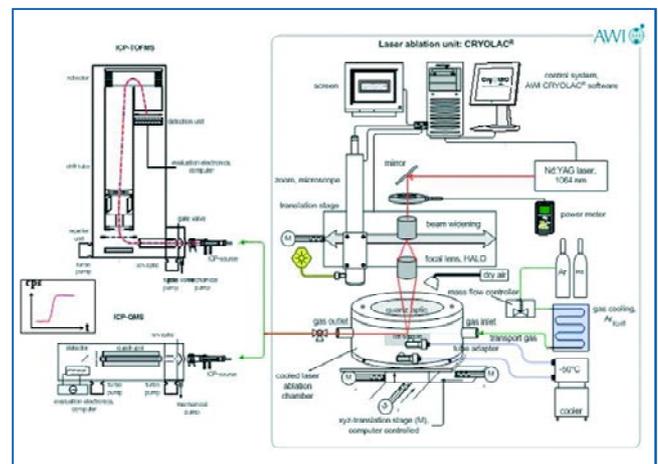


Abbildung 4: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung von Spurenelementen in Eisproben mit der Laserablations-ICP-MS. In der Kryo-Probenkammer bleibt der feste Aggregatzustand des Eises während der Analyse erhalten.

Unter den optimierten Bedingungen für den Laser wurde ein Materialabtrag von 28µg/Puls ermittelt. Die Kalibration erfolgte nach einem speziellen Präparationsweg mittels eingefrorener, kommerziell erhältlicher Multielementlösungen. Durch dieses spezielle Verfahren (Reinhardt 2002) gelang es bei 6-fach Wiederholmessungen relative Standardabweichungen im Bereich von 3-6% zu erreichen. Es wurden umfangreiche Kalibrationsstudien

im Bereich von 10 ppt-100 ppb durchgeführt. Dabei konnten für die meisten untersuchten Elemente Korrelationskoeffizienten im Bereich von 0,9-1,0 erreicht werden (Abb. 7). Mit den hergestellten Eisstandards konnten erfolgreich quantitative Analysen für 62 relevante Isotope direkt aus dem Feststoff durchgeführt werden. Die erreichten Nachweisgrenzen liegen im Bereich von Nanogramm pro Kilogramm für die Elemente Na, Mg, Al, Zn, Cd, Pb, Seltene Erden, Th, U und von Mikrogramm pro Kilogramm für die Elemente Ca und Fe. Ein anschaulicher Vergleich, um welches Konzentrationslevel es hier geht, ist beispielsweise der Anstieg der Natriumkonzentration in einem 50-m-Schwimmbad bereits um 1 pg/g (ppt) Natrium, wenn nur ein einziges Salzkörnchen von 1 mm Kantenlänge hineingelangt. Selbstverständlich nach vollständiger Verteilung des aufgelösten Körnchens im gesamten Becken.

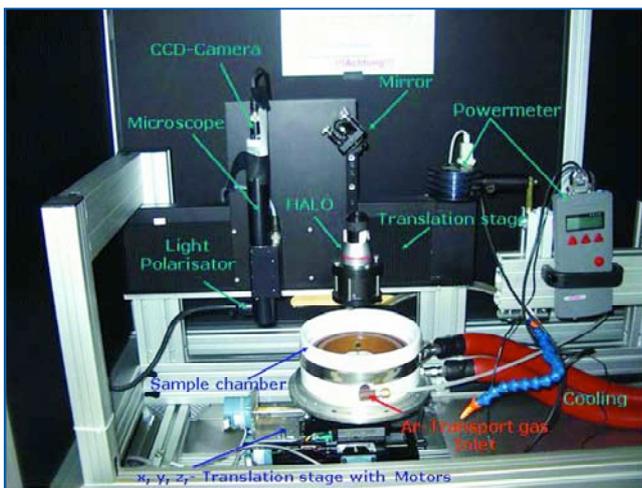


Abbildung 5: Anordnung der am AWI neu entwickelten und patentierten Kryo-Probenkammer in der Laserablationseinheit.

Um Variationen im Materialabtrag und deren Einfluß auf die Reproduzierbarkeit zu minimieren, wurden die Analyseergebnisse auf das Isotop <sup>17</sup>OH als ein Hauptbestandteil des Eises normiert. Die Validierung der Methode erfolgte durch die Analyse von gefrorenen Standardreferenzmaterialien, deren zertifizierte Werte mit ±10% wiedergefunden wurden (Reinhardt et al. 2003). Die räumliche und damit verbunden auch zeitliche Auflösung der von uns eingesetzten Methode ist neben der Art des eingesetzten ICP-MS-Geräts, begrenzt durch den Durchmesser des Laser-Einschusskraters. Dieser lag bei ca. 300 µm, wie Aufnahmen mit einem Kryo-Elektronenrastermikroskop zeigen. Die Struktur und Ausdehnung eines Lasereinschusskraters auf der Eisoberfläche sind in Abbildung 6 dargestellt. Mittlerweile ist es uns durch Modifikationen an der Laseroptik gelungen, den Strahldurchmesser auf ca. 150 µm zu reduzieren. Mit dieser neuen Laseroptik in Kombination mit der Polarisations-Mikroskop-Einheit soll in Zukunft neben der Zeitreihenanalyse auch untersucht werden wo im Eiskristallgitter deponierte Spurenstoffe angereichert und aufkonzentriert werden.

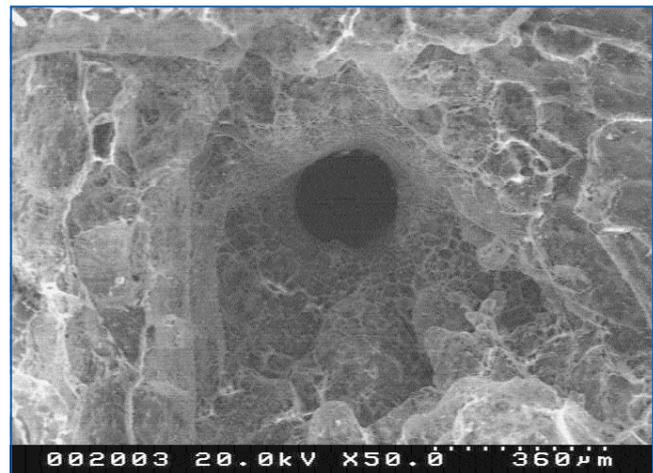


Abbildung 6: Kryo-Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme eines Laser-Einschusskraters auf einer Eisoberfläche nach einem Beschuss mit 50 Laserpulsen und einer Laserenergie von 306 mJ je Puls.

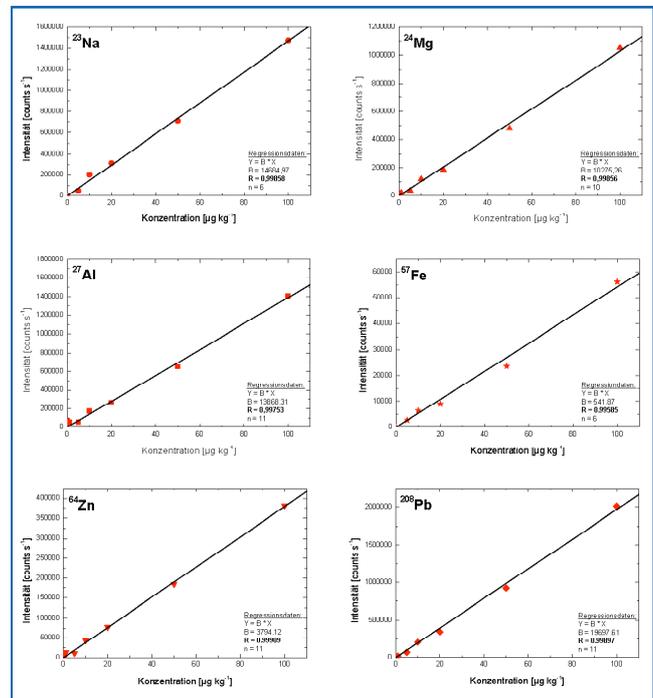


Abbildung 7: Beispiele zur Kalibration der LA-ICP-MS mit Eisstandards. Für viele Elemente werden lineare Kalibriergeraden in einem Konzentrationsbereich von 0-100 µg kg<sup>-1</sup> erhalten.

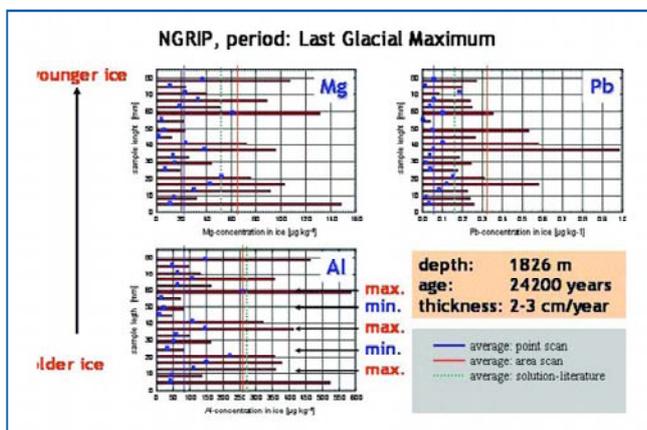
## ANWENDUNGEN

### 1. ARKTIS-GRÖNLAND

Als ein Anwendungsbeispiel zur quantitativen Analyse, mit der von uns entwickelten Methode, zeigt Abb. 8 exemplarisch hochaufgelöste Signaturen für ausgewählte Elemente in einer

Eisprobe des grönländischen NGRIP-Eisbohrkerns aus einer Tiefe von 1826 m, aus der Zeit des letzten glazialen Maximums 24200 Jahre vor heute. Der NGRIP-Eisbohrkern wurde in der Mitte des grönländischen Festlandeises auf der Position 75,1° N, 42,3° W, auf einer Höhe von etwa 3000 m NN (über Meeresspiegel) gebohrt.

Aluminium ist bei unseren Untersuchungen ein Element, das für den Eintrag von Mineralstaub in das Inlandeis charakteristisch ist. Andere Elemente wie Natrium und Magnesium dienen als Indikatoren für den Eintrag von Seesalz aus marinen Quellen. Anthropogene Quellen für Schneehaltstoffe und Kontaminationen während des Bohrvorgangs lassen sich durch Elemente wie Blei, Cadmium und Zink charakterisieren. Durch die Möglichkeit mit dieser neuen Methode hochaufgelöste Multielementanalysen durchzuführen, können zeitlich hochaufgelöste Informationen über die chemische Zusammensetzung des Eises gewonnen werden. Aus den Konzentrationsverhältnissen verschiedener Elemente lassen sich zusätzlich Informationen über Quellgebiete und Quellstärke atmosphärischer Aerosole in der Paläoumwelt ermitteln.



**Abbildung 8:** Raster für die Analyse der NGRIP-Probe aus dem letzten glazialen Maximum mit Punkt- und Flächenscans, sowie die gemessenen Konzentrationen für Al, Mg und Pb; die erreichte Ortsauflösung auf der Probenoberfläche beträgt 4 mm.

Bei dem in Abb.8 dargestellten Punktscan wird mit dem Laser nur auf einen Punkt des Eises geschossen und dort die Elementkonzentration gemessen. Da die chemische Zusammensetzung des Eises nicht homogen ist, bekommt man über das Verfahren des Flächenscans verlässlichere Aussagen über die mittlere Elementkonzentration im Eis entlang der Tiefen-/Zeitachse.

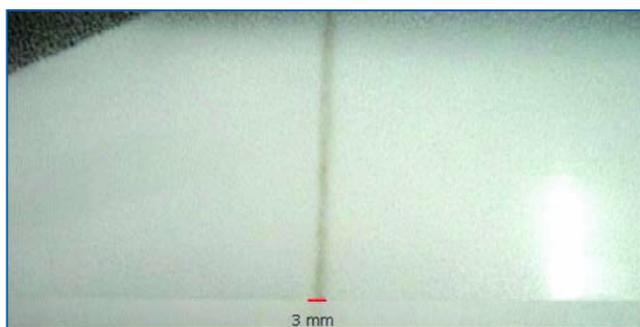
Die beobachteten Konzentrationsschwankungen entlang der Tiefen-/ Zeitachse (Kernachse) können ein Hinweis auf saisonale Variationen des Aerosolgehalts in der Paläoatmosphäre sein. Wie in Abb.8 anhand der Minima und Maxima zu erkennen ist, lassen sich in der Tiefe von 1826 m noch einzelne Jahresschichten problemlos auflösen. Der Mittelwert über alle abgescannten Flächen ergibt einen Konzentrationswert, der recht gut mit dem Wert übereinstimmt, der traditionell nach Aufschmelzen der gesamten Probe mit der Lösungs-ICP-MS und der GF-AAS (Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie) sowie der Ionenchromatographie gemessen wurde (The Greenland Summit Ice Cores CD-ROM 1997).

## 2. ANTARKTIS-KOHLEN STATION

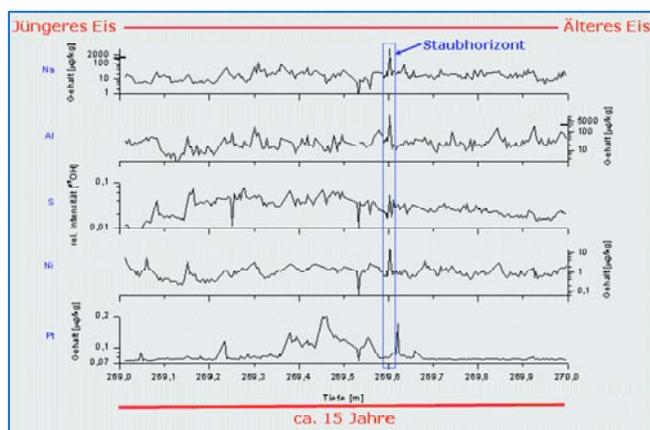
Ein weiteres Anwendungsbeispiel zeigt exemplarisch Ergebnisse der Untersuchung eines Eiskerns aus der Antarktis von der Kohlen Station. Sie befindet sich im Dronning Maud Land (DML) (Position: 75° 0.10' S, 0° 4.07' E) und ist eine von zwei Bohrlokalationen des EPICA-Projektes (European Project for Ice Coring in Antarctica). Sie befindet sich im atlantischen Sektor der Antarktis. Der an dieser Stelle gebohrte Kern wird bei Erreichen des Grundgesteins eine Länge von 2882 m haben und die Klimageschichte der ca. letzten 300000 Jahre widerspiegeln. Das hier untersuchte Kernstück (EDML 270) stammt aus 269 bis 270 m Tiefe (Dick 2003). Aufgrund eines Partikelhorizonts war dieser Kern sehr interessant. Er befand sich in 269,6 m Tiefe und hatte eine Ausdehnung von ca. 3 mm (Abb. 9). Das Alter wurde bisher nur über das Dielectric Profiling (DEP) ermittelt. Demnach hat das Eis in der Tiefe 269,6 m ein Alter von ca. 3500 Jahren. Untersuchungen dieses Kernabschnittes mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC) und Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (ECM = Electric Conductivity Measurement) lieferten keine charakteristischen Messsignale in dieser Schicht.

Um das 1 m lange Kernstück analysieren zu können, musste es an die Dimensionen der Probenkammer angepasst werden. Dazu wurde es in 13 Stücke gesägt. Auf jeder Probe wurde alle 4 mm eine Linie abgelasert, auf der Probe im Bereich des Staubhorizonts sogar alle 3 mm. Das ergibt eine Gesamtzahl von 233 abgescannten Linien, auf denen jeweils 62 Isotope analysiert wurden.

Exemplarisch sind in Abbildung 10 die Konzentrationsverläufe für die Elemente Na, Al, S, Ni und Pt dargestellt. Deutlich ist die Variabilität der Konzentrationen der Elemente innerhalb des untersuchten Zeitraums von ca. 15 Jahren zu sehen. Ein besonders deutlicher Anstieg der Elementkonzentrationen innerhalb des Staubhorizonts bei 269,6 m ist zu erkennen. Über die Konzentrationsverhältnisse verschiedener Elemente soll in der weiteren Auswertung versucht werden herauszufinden, ob es sich um eine vulkanische oder andere Quelle für den Staubhorizont handelt.



**Abbildung 9:** Partikelhorizont in der Eiskernprobe EDML 270. Tiefe: 269.6 m, Alter: ca. 3500 Jahre



**Abbildung 10: Elementkonzentrationen (Na, Al, S, Ni, Pt) entlang eines 1 m langen Kernsegments in der Eiskernprobe EDML 270. Tiefe: 269-270 m, Alter: ca. 3500 Jahre**

## ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der Arbeiten zum Forschungs- und Entwicklungsprogramm des Instituts sind interdisziplinären Arbeiten erforderlich. In einem Teilaspekt zur Untersuchung der Klimavariabilität der Paläoatmosphäre kommen auch physikalisch-chemische Methoden zum Einsatz. Die Entwicklung eines neuen Analyseverfahrens und seine Anwendung zur Untersuchung von Spurenelementen in Eisbohrkernen wurde vorgestellt. Es konnte im Verlauf der Entwicklungsarbeiten gezeigt werden, dass Vorteile der neuen Methode gegenüber der Lösungsanalytik erreicht werden konnten. Diese sind z.B. ein reduziertes Kontaminationsrisiko, weniger Probenvorbereitungsschritte sowie eine höhere räumlich/zeitliche Auflösung der Verteilung der chemischen Elemente im Eis. Das nicht ablatierte Probenmaterial wird während der Analyse nicht zerstört und ist weiteren Analysemethoden zugänglich.

Mit dieser neuen, sehr nachweisstarken und hochauflösenden Methode sind von uns inzwischen auch schon Untersuchungen an tiefgefrorenen biologischen Materialien durchgeführt worden, um die räumliche Verteilung von Spurenelementen in Gewebeproben zu charakterisieren. Diese Fragestellung spielt eine entscheidende Rolle in der Tumorforschung sowie im Bereich des Materialabriebes bei Implantationen künstlicher Gelenke. Ein weiteres Anwendungsgebiet konnte ebenfalls erfolgreich bearbeitet werden. Hierbei handelte es sich um die Untersuchung von Spurenelementen in gefrorenen Sedimentkernen des Sakrower Sees bei Potsdam.

## EPILOG

Die Physikalische Chemie ist ein Fachgebiet, welches wesentliche Beiträge zum besseren Verständnis komplexer Systeme, wie z.B. die Beziehungen zwischen Ozean, Eis und Atmosphäre, der Tier- und Pflanzenwelt der Arktis und Antarktis sowie der Entwicklungsgeschichte der polaren Kontinente und Meere liefert.

## LITERATUR

Boutron C. F., Candelone J.-P., Hong S. (1994): *Past and recent changes in the large-scale tropospheric cycles of lead and other heavy metals as documented in Antarctic and Greenland snow and ice: A review*, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 58, 15, 3217-3225.

Dick D. (2003): *Hochaufgelöste Analyse der chemischen Zusammensetzung des antarktischen Eisbohrkerns EDML 270 und Charakterisierung des eingeschlossenen Partikelhorizonts mittels Laserablations-ICP-MS und Kryo-Rasterelektronenmikroskopie*, Diplomarbeit der Europa Fachhochschule Fresenius in Idstein-Taunus.

Günther D., Jackson S. E., Longerich H. P. (1999): *Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers*, *Spectrochim. Acta B*, 54, 381-409.

Hoffmann E., Lüdke C., Scholze H., Stephanowitz H. (1994): *Analytical investigations of tree rings by laser ablation ICP-MS*, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 350, 253-259.

Kriews M., Reinhardt H., Dunker E., Beninga I., Hoffmann E., Lüdke C. (2001): *Elementanalyseverfahren zur Detektion von Spurenelementen und Anordnung zu seiner Durchführung*, Deutsches Patent- und Markenamt, DE 199 34 561 A1, München.

Legrand M., Delmas, R. (1994): *Ice core chemistry: implications for the past atmosphere*, In: *European Research Course on Atmospheres, Topics in Atmospheric and Interstellar Physics and Chemistry*, C.F. Boutron (Hrsg.), Les Editions de Physique, Les Ulis, France.

Reinhardt H., Kriews M., Miller H., Schrems O., Lüdke C., Hoffmann E., Skole J. (2001): *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a new tool for trace element analysis in ice cores*, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 370, 5, 629-636.

Reinhardt H. (2002): *Entwicklung und Anwendung eines Laserablations-ICP-MS-Verfahrens zur Multielementanalyse von atmosphärischen Einträgen in Eisbohrkernen*, Reports on Polar Research 414, Alfred Wegener Institut for Polar and Marine Research, Bremerhaven.

Reinhardt H., Kriews M., Miller H., Lüdke C., Hoffmann E., Skole J. (2003): *Application of LA-ICP-MS in polar ice core studies*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 375, 1265-1275.

The Greenland Summit ice cores CD-ROM (1997): *File name: gripion.dat*, Available from the National Snow And Ice Data Center, University of Colorado at Boulder, and the world data center-A for paleoclimatology, National Geophysical Data Center, Boulder, Colorado.

Karl Jug und Thomas Bredow

## Quantenchemie: Von Clustern zu Festkörpern

### 1 QUANTENCHEMIE

Vor einigen Jahren wurden in dieser Zeitschrift grundlegende Methoden der Quantenchemie für den Nichttheoretiker veranschaulicht und das Anwendungspotential des Programms TURBOMOLE anhand ausgewählter Beispiele von Molekülen zu Clustern verdeutlicht [1]. An dieser Stelle soll der Bogen von Clustern zu Festkörpern gespannt und die technische Realisierung in Rahmen eines semiempirischen Programms vorgestellt werden. Auf die Erläuterung der früher erwähnten quantenchemischen Basismethoden wird hier verzichtet. Vielmehr sollen nur solche Methoden hervorgehoben werden, die es gestatten, für größere Systeme von hunderten oder tausenden Atomen Struktureigenschaften und Energien zu bestimmen. Cluster können dabei als eigenständige physikalische Systeme oder als Modelle für Festkörper angesehen werden. Sie haben in ihrer Eigenschaft eine Brückenfunktion zwischen Molekülen und Festkörpern.

Die praktische Anwendung quantenchemischer Verfahren geht heutzutage in drei Richtungen. Die eine Richtung stellen die Biomoleküle dar, deren Aktivität als Wirkstoffe von großem Interesse ist; die zweite Richtung zielt auf Festkörper, deren Materialeigenschaften vorhergesagt und möglichst auf technologische Anwendbarkeit zugeschnitten werden sollen; die dritte Richtung bilden große Cluster, die auch als Nanopartikel bezeichnet werden. Dem zweiten und dritten Thema soll dieser Artikel gewidmet sein.

Ein Blick in ein Textbuch über die atomare und elektronische Struktur von Festkörpern [2] macht deutlich, daß es sich in erster Linie um kristalline Festkörper handelt, deren Periodizität bezüglich Translation für diese System charakteristisch ist. Interessante Phänomene stellen sich aber oft dann erst ein, wenn Defekte in Festkörpern vorhanden sind. Eine theoretische Methode muß in der Lage sein, diese Störung der Periodizität adäquat zu beschreiben.

Experimentelle Untersuchungen an Festkörpern werden mit einer Vielzahl von Methoden durchgeführt. Sie dienen z.B. zur Bestimmung der Struktur, der Kohäsionsenergie, der Bandlücke oder des Diffusionskoeffizienten. In einem Lehrbuch über Oberflächenchemie werden 58 Meßmethoden tabellarisch erfaßt [3], die es gestatten, Oberflächenstruktur, chemische Zusammensetzung, chemische Umgebung, Koordinationszahl, Bindungsgeometrie, Elektronenstruktur, Valenzbandstruktur, magnetische Struktur oder Oxidationszustand zu ermitteln. Der Theoretiker ist nun gefordert, solche Eigenschaften nicht nur durch geeignete Rechnungen zu reproduzieren, sondern auch vorherzusagen. Im Folgenden sollen einige solcher Rechnungen präsentiert werden, die mit dem semiempirischen Programm MSINDO gewonnen wurden und repräsentativ für die gegenwärtige Entwicklung sind.

### 2 METHODEN

#### 2.1 FESTKÖRPERMODELLE

Natürlich auftretende und synthetisch dargestellte Festkörper weisen sehr große Teilchenzahlen in der Größenordnung der Loschmidtzahl  $N_L$  auf. Die quantenchemische Abbildung solcher quasi unendlichen Systeme geschieht mit Hilfe von Modellen, die auch im Zeitalter der Höchstleistungsrechner nur eine begrenzte Anzahl von Atomen beinhalten können. Die Art und Größe der Modelle hängt von der verwendeten Methode ab, die wiederum die Genauigkeit der Vorhersagen bestimmt [4]. Verschiedene Arten von Modellen sind mittlerweile etabliert (Abb. 1) [5].

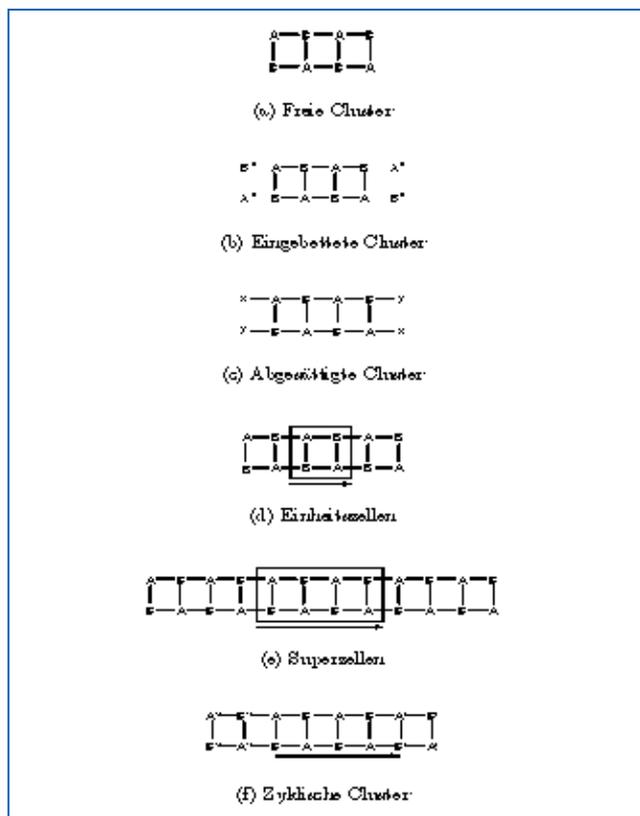


Abb. 1: Modelle zur Simulation von Festkörpern und Oberflächen

Prof. Dr. K. Jug  
Theoretische Chemie  
Universität Hannover  
Am Kleinen Felde 30  
Tel. 0511/762-5445  
Email: jugthc@mbox.theochem.uni-hannover.de

Priv.-Doz. Dr. T. Bredow  
Theoretische Chemie  
Universität Hannover  
Am Kleinen Felde 30  
Tel. 0511/762-5448  
Email: bredow@mbox.theochem.uni-hannover.de

- Das Clustermodell basiert auf molekulartigen Systemen, deren Struktur einen repräsentativen Ausschnitt aus dem entsprechenden Festkörper darstellt [6]. Leider hängen die mit freien Clustern (Abb. 1(a)) berechneten Festkörpereigenschaften nicht nur von der Größe, sondern auch von der Wahl des Ausschnitts ab. Dies liegt zum einen an fehlenden langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen und zum anderen an der unvollständigen Koordination der Atome an den Rändern des Clusters. In sehr einfachen Fällen ist eine Extrapolation berechneter Eigenschaften einer Serie systematisch vergrößerter freier Cluster auf den Festkörper möglich [7, 8]. Im Allgemeinen ist es aber erforderlich, die langreichweitigen Wechselwirkungen genähert zu beschreiben, etwa durch Einbettung des freien Clusters in endliche Felder aus Punktladungen oder Pseudotomen (Abb. 1(b)). In kovalenten Systemen sind unabgesättigte Valenzen der Randatome problematisch. Ein Ausweg ist die Absättigung fehlender Bindungen durch Wasserstoffatome oder Pseudotome (Abb. 1(c)). Trotz ihrer Nachteile sind Clustermodelle für die Beschreibung isolierter Defekte nach wie vor in Gebrauch.
- Periodische Modelle nutzen die Translationssymmetrie kristalliner Festkörper [9]. Perfekte Strukturen lassen sich durch primitive Einheitszellen als Translationseinheit darstellen (Abb. 1(d)). Für die Beschreibung von Defekten müssen - je nach Defektkonzentration - vergrößerte Zellen, sogenannte Superzellen, verwendet werden (Abb. 1(e)). Die Beschreibung isolierter Defekte ist hier wegen der direkten Defekt-Defekt-Wechselwirkung zwischen benachbarten Zellen schwierig. Eine besondere Rolle spielt das so genannte zyklische Clustermodell (Abb. 1(f)), das eine Brücke vom Clustermodell zum periodischem Modell bildet und Vorteile beider Modelle in sich vereinigt. Dieses Modell wird im nächsten Abschnitt näher beschrieben.

## 2.2 ZYKLISCHES CLUSTERMODELL

Die grundlegenden Ideen des zyklischen Clustermodells wurden bereits in den frühen 1970er Jahren entwickelt [10]. Das Modell basiert auf dem freien Cluster. Den Atomen werden zyklische Randbedingungen auferlegt, die in Abb. 2 dargestellt sind und dem Modell den Namen gaben. Aus einem eindimensionalen (AB)<sub>3</sub>-Cluster, der ein Modell für eine unendliche AB-Kette sein soll, wird konzeptionell ein Ring. Entsprechend wird aus einem zweidimensionalen Cluster ein Torus und in drei Dimensionen entsteht ein Hypertorus. Natürlich findet im zyklischen Clustermodell nicht wirklich eine strukturelle Verzerrung im Sinne eines Rings statt. In der Praxis werden die zyklischen Randbedingungen durch Translation des Clusters erzeugt. Die Translationsvektoren sind durch die Größe und Form des Clusters festgelegt. Damit ist vorgegeben, daß es innerhalb eines zyklischen Clusters keine translationsäquivalenten Atome geben darf. Die Clusteratome werden in jede Raumrichtung nur einmal translatiert, im Gegensatz zum periodischen Modell. Das Schema in Abb. 2 zeigt, daß die Umgebung jedes A- bzw. B-Atoms in beiden Richtungen gleich ist.

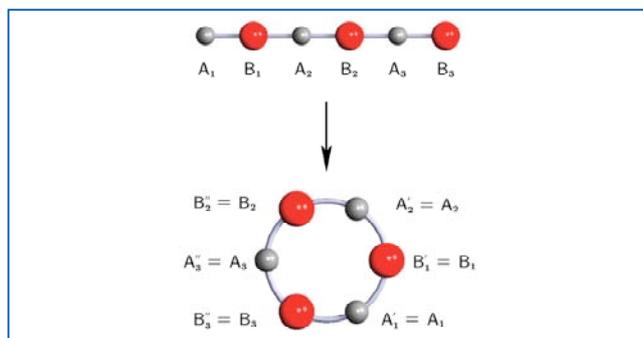


Abb. 2: Zyklische Randbedingungen für einen eindimensionalen (AB)<sub>3</sub>-Cluster (konzeptionell)

Im freien Cluster hat jedes Atom eine andere Umgebung, wodurch die Translationssymmetrie des zu simulierenden Systems verloren geht. In der quantenchemischen Behandlung des zyklischen Clusters (Abb. 2) werden für jedes Atom nur Wechselwirkungen bis zur gegenüberliegenden Seite des Kreises berücksichtigt. Bei näherer Betrachtung ergibt sich, daß der so definierte Wechselwirkungsbereich einer Wigner-Seitz-Zelle für das jeweilige Atom entspricht [11]. Damit sind direkte Wechselwirkungen zwischen translationsäquivalenten Defekten ausgeschlossen. Die Beschreibung isolierter Defekte ist damit leichter möglich als mit dem Superzellenmodell, da wesentlich kleinere zyklische Cluster ausreichen. Aufgrund des endlichen Wechselwirkungsbereichs fehlen auch im ursprünglichen zyklischen Clustermodell die langreichweitigen Coulombwechselwirkungen. Historisch ist dies durch die Beschränkung früher Anwendungen auf homonukleare Systeme wie Silicium und Graphit erklärbar. In der Implementierung des zyklischen Clustermodells in MSINDO wurden die Madelungterme durch Einbettung des zyklischen Clusters in ein unendliches Punktladungsfeld berücksichtigt. Die Madelungterme wurden mit Hilfe der Ewald-Summationstechnik berechnet [12]. Anders als im eingebetteten Clustermodell besteht jedoch kein direkter Kontakt zwischen Clusteratomen und Punktladungen, da diese außerhalb der quantenchemisch behandelten Wigner-Seitz-Zelle liegen. Die Werte der Punktladungen sind selbstkonsistent innerhalb des MSINDO-Formalismus. Bis auf die Definition des Wechselwirkungsbereichs besteht eine enge Verwandtschaft zwischen dem Superzellenmodell und dem zyklischen Clustermodell [13]. Der Cluster kann als Superzelle aufgefaßt werden. Die Berechnung beschränkt sich auf den realen Raum ( $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ ).

## 2.3 MOLEKULARDYNAMIK

Molekulardynamik (MD) ist eine Technik zur Beschreibung der Bewegung von Teilchen oder Systemen mit klassischen Bewegungsgleichungen. Mit dieser Technik ist es möglich, die Gleichgewichtseigenschaften oder dynamischen Eigenschaften von Vielteilchensystemen zu untersuchen [14, 15]. Molekulardynamik ist eng verbunden mit der Kinetik und weniger eng verbunden mit der Statistik. Über die kinetische Energie der Teilchenbewegung läßt sich eine Temperatur definieren. Folgt man der Bewegung der Atome in Molekülen, Clustern oder Festkörpern, so lassen sich physikalische und chemische Prozesse über die Quantenmechanik oder Quantenchemie bei experimentell realisierten Temperaturen beschreiben. Molekulardynamik ist somit die Methode der Wahl, um Prozesse bei Temperaturen verschieden von 0 K zu simulieren. Die Vorgehensweise ist im Prinzip folgende. Man ordnet den Atomen  $I$  in einem System als Anfangsbedingungen Orte  $\mathbf{R}_I$  und Impulse  $\mathbf{P}_I$  zu. Die Hamiltonfunktion  $H$  des Systems mit  $N$  Atomen ergibt sich als Summe von kinetischer und potentieller Energie der Atome.

$$H(\mathbf{R}^N, \mathbf{P}^N) = \sum_{I=1}^N \mathbf{P}_I^2 / (2M_I) + U(\mathbf{R}^N) \quad (1)$$

Die klassischen Bewegungsgleichungen lauten dann

$$d\mathbf{R}_I/dt = -\nabla_{\mathbf{P}_I} H = \mathbf{P}_I / M_I \quad (2)$$

$$d\mathbf{P}_I/dt = -\nabla_{\mathbf{R}_I} H = -\nabla_{\mathbf{R}_I} U = \mathbf{F}_I \quad (3)$$

$\mathbf{F}_I$  ist die auf Atom  $I$  wirkende Kraft. Die Lösung der Gleichungen kann durch numerische Integration über einen Geschwindigkeitsalgorithmus nach Verlet vorgenommen werden. Die momentane Temperatur  $T$  wird aus den momentanen Geschwindigkeiten  $d\mathbf{R}_I/dt$  berechnet.

$$T = 1 / (N_f k) \sum_{I=1}^N M_I (d\mathbf{R}_I/dt)^2 \quad (4)$$

$k$  ist die Boltzmann-Konstante und  $N_f$  die Zahl der Freiheitsgrade.

Die Temperatur wird kontrolliert durch eine lineare Skalierung der Geschwindigkeiten. Auf diese Weise ist es in der Simulation möglich, ein System aufzuheizen und abzukühlen. Für Molekulardynamik bei konstanter Temperatur wird der Nosé-Hoover-Kettenthermostat eingesetzt. Die Bewegung im System kann man über Trajektorien in einem Koordinatenraum darstellen. Großen Aufschwung erfuhr die Molekulardynamik durch die Arbeit von Car und Parrinello [16] im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie, in der eine effiziente Kopplung von Elektronen- und Kernbewegung beschrieben wurde, bei der die Selbstkonsistenz der Elektronenwellenfunktion nicht angestrebt wurde. Mit semiempirischen Methoden ist es aber möglich, diese Selbstkonsistenz der Elektronenwellenfunktion zu erreichen, bevor die weitere Kernbewegung verfolgt wird. Das System bleibt dann auf der Born-Oppenheimer-Potentialfläche. Diese alternative Methode wird folglich Born-Oppenheimer-Molekulardynamik genannt. Für die Beschreibung der Wanderung über hohe Aktivierungsbarrieren eignet sich die Molekulardynamik wegen der immensen Zahl von Zeitschritten nicht. Hier bietet sich die kürzlich entwickelte Metadynamik [17] an, wo tiefe Mulden in der Potentialhyperfläche im Verlaufe der Simulation in relativ wenigen Zeitschritten aufgefüllt werden.

## 2.4 MSINDO

Semiempirische Methoden haben den Ruf, notorisch unzuverlässig zu sein. Es gibt jedoch viele Gegenbeispiele, bei denen nach sorgfältiger Justierung der Parameter ganze Stoffklassen mit einer Genauigkeit behandelt werden konnten, die der von ab initio- oder Dichtefunktionalverfahren nicht nachsteht [18]. Da semiempirische Berechnungen nur einen Bruchteil der Ressourcen verbrauchen, stellen sie auch heute noch eine sinnvolle Alternative bei der Untersuchung komplexer Systeme dar.

Die semiempirische Methode MSINDO (**M**odified **S**ymmetrically orthogonalized **I**ntermediate **N**eglect of **D**ifferential **O**verlap) ist das Produkt von mittlerweile 30 Jahren kontinuierlicher Entwicklung [19]. Wie die anderen populären Verfahren AM1 [20], PM3 [21] und MNDO/d [22] stellt MSINDO eine Vereinfachung der Hartree-Fock-Methode dar. Die wesentlichen Merkmale der Methode sind im Folgenden zusammengefaßt.

- Es werden nur Valenzelektronen explizit behandelt. Im Fall des Schwefels sind das die 6 Elektronen der M-Schale. Die inneren Elektronen werden in MSINDO durch ein Pseudopotential beschrieben.
- Die Valenzbasis ist ein minimaler Satz von Slaterfunktionen. Es werden verschiedene Basissätze für die Berechnung von atomaren und molekularen Integralen verwendet, wodurch eine erhöhte Flexibilität erreicht wird.
- Die im Hartree-Fock-Verfahren auftretenden Drei- und Vierzentrenintegrale werden komplett vernachlässigt, ebenso ein Großteil der Zweizentrenintegrale.
- Anstelle der analytischen Ausdrücke für Zweizentrenintegrale der kinetischen Energie und der Kernanziehung werden parametrisierte empirische Formeln verwendet.
- Die Methode erhielt einen Teil ihres Namens durch eine symmetrische Orthogonalisierung der Basis, wodurch die erwähnten Vernachlässigungen besser gerechtfertigt sind.
- MSINDO wurde inzwischen für alle Elemente der ersten vier Perioden (H bis Br) außer den Edelgasatomen parametrisiert [23-26].

Folgende chemische Fragestellungen können mit MSINDO behandelt werden [19]

- Molekülstrukturen (mit analytischen Energiegradienten)
- Festkörper- und Oberflächenstrukturen (mit dem zyklischen Clustermodell)
- Bildungsenthalpien (unter expliziter Einbeziehung der Nullpunktenergie)
- Reaktionsenergien und Aktivierungsbarrieren (mit Übergangszustandssuche)
- Reaktionsentropien (mit implementierter Born-Oppenheimer-MD-Technik)
- Diffusionskoeffizienten (mit implementierter Born-Oppenheimer-MD-Technik)
- Schwingungsspektren (statisch über Kraftkonstantenberechnungen und dynamisch)
- Optische Anregungsspektren (mit der Konfigurationswechselwirkungsmethode)
- Ionisierungsenergien (mit Koopmans-Theorem und als  $\Delta$ -SCF-Energie)
- Lösungsenergien (mit einem Kontinuumsmodell)

Einige neuere Anwendungen der in MSINDO implementierten Born-Oppenheimer-MD-Technik auf Siliciumcluster und Rutiloberflächen werden im Folgenden beschrieben. Es wurden jedoch auch Gasphasenreaktionen kleiner Moleküle behandelt [27, 28]. Interessant ist dabei die Beobachtung, daß MSINDO bei der Berechnung kinetischer Parameter vergleichbare Genauigkeit mit Dichtefunktionalmethoden erreicht. Das Zerbrechen von ultrananokristallinem Diamant unter Druck wurde von Schatz und Mitarbeitern mit MSINDO untersucht [29].

## 3 ANWENDUNGEN

### 3.1 SILICIUMCLUSTER

Siliciumcluster sind seit mehr als 20 Jahren ein beliebtes Objekt experimenteller und theoretischer Untersuchung. Dies liegt zum einen an der technologischen Bedeutung von Silicium, zum anderen an der Herausforderung, Clusterstrukturen zu bestimmen, die keine Ausschnitte aus dem Festkörper sind. Populär wurde die Diskussion, als Smalley und Mitarbeiter [30] über die Reaktivität mittelgroßer Siliciumcluster mit Ammoniak berichteten, wo sie u.a. für  $Si_{39}$  und  $Si_{45}$  geringe Reaktivität fanden und daraus Rückschlüsse auf die Oberflächenstruktur solcher Siliciumcluster zogen. Es setzte ein plötzlicher Aufschwung zur Modellierung dieser Cluster ein, der bis heute anhält. Parallel dazu wurden Strukturen kleiner Siliciumcluster mit bis zu 10 Si-Atomen berechnet und diskutiert. Die Vielzahl der verschiedenen Strukturvorschläge und die Schwierigkeiten, direkte experimentelle Belege zu finden, hat das Interesse bis heute wach gehalten. Unser Beitrag mit MSINDO waren Molekulardynamikrechnungen zur Struktur und Stabilität von Siliciumclustern mit simuliertem Aufheizen und Abkühlen [31]. So konnte in einer Simulation mit 80000 Zeitschritten von 0,4 fs das Schmelzverhalten von  $Si_7$  untersucht werden und eine Schmelztemperatur von etwa 1500 K ermittelt werden. Abb. 3 zeigt die Bindungslängen in Abhängigkeit von der Temperatur. Auf diese Weise wurde neben der globalen Gleichgewichtsstruktur auch eine Hochtemperaturstruktur von  $Si_7$  gefunden. Weitere MD-Untersuchungen zur stabilsten Struktur von  $Si_{45}$  und  $Si_{60}$  ergaben kompakte Strukturen. Die Fullerenstruktur von  $Si_{60}$  kann hoffentlich ad acta gelassen werden.

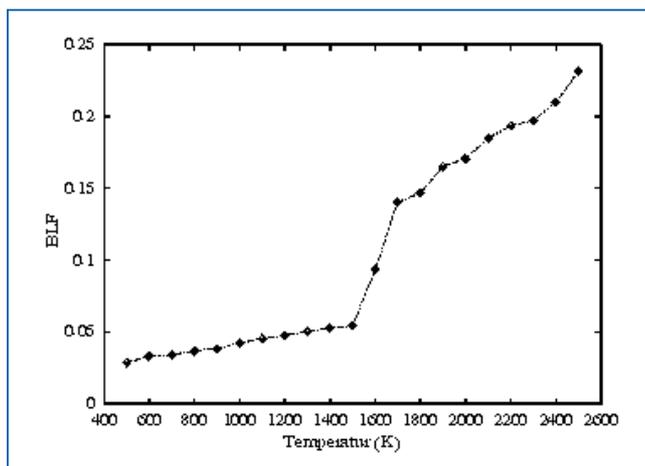
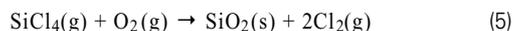


Abb. 3: Temperaturabhängige Fluktuation der Bindungslängen im  $\text{Si}_7$ -Cluster

Alternativ wurden mit MSINDO Optimierungen von mittelgroßen Siliciumclustern mit Hilfe genetischer Algorithmen durchgeführt [32].

### 3.2 SILOXANE

Siloxane sind eine interessante Klasse von anorganischen Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Si}_n\text{O}_m\text{R}_n$  ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{H}$  oder andere Substituenten). Ihre Bedeutung bei chemischen Dampfabscheidungsprozessen wurde wiederholt diskutiert [33, 34]. Sie zeigen eine Vielzahl von Formen, darunter Ketten, Ringe, Polyzyklen und Käfige. Diese treten auf als Zwischenstufen bei der Bildung von Festkörpern aus gasförmigen Reaktanden. Im Falle von Chlorsiloxanen beschreibt dies die stöchiometrische Gleichung



Die Zusammensetzung von Chlorsiloxanen mit bis zu 45 Siliciumatomen wurden mit verschiedenen experimentellen Methoden, besonders der Massenspektrometrie festgestellt. Von besonderem Interesse sind Silsesquioxane, eine spezielle Gruppe von Siloxanen der Zusammensetzung  $\text{Si}_{2n}\text{O}_{3n}\text{R}_{2n}$ , bei denen zwischen zwei Si-Atomen jeweils ein O-Atom sitzt. Nachdem die Struktur kleiner Silsesquioxane mit bis zu 60 Si-Atomen von uns als Käfigstruktur bestimmt worden war, fiel eine Ähnlichkeit mit Fullerenen auf. Die Si-Atome bilden bei größeren Silsesquioxanstrukturen nämlich Fünf- oder Sechsringe an der Oberfläche der Käfige. Die Anordnung dieser Fünf- und Sechsringe ergab sich allerdings anders als bei Fullerenen. So fanden wir beim  $\text{Si}_{60}\text{O}_{90}\text{Cl}_{60}$  und  $\text{Si}_{60}\text{O}_{90}\text{H}_{60}$  eiförmige Strukturen statt der kugelförmigen. Dies motivierte uns, nach noch größeren Strukturen zu suchen. Aus den eiförmigen Strukturen erwachsen röhrenförmige Strukturen [35], Vorläufer von Nanoröhren, deren Struktur und Stabilität mit MSINDO ermittelt wurde. Die größte berechnete Struktur war  $\text{Si}_{240}\text{O}_{360}\text{H}_{240}$  (Abb. 4). Mit Hilfe einer Diagrammtechnik, bei der auch die Symmetrie solcher Käfig- und Röhrenstrukturen berücksichtigt wurde, gelang es, nachzuweisen, daß der Wachstumsmechanismus ähnlich dem von Fullerenen ist, wo durch Insertion von  $\text{C}_2$ -Einheiten eine Vergrößerung der Käfige stattfinden kann, allerdings im Falle der Silsesquioxane in einen wesentlich komplizierteren Prozeß [36]. Sehr schnell wurde dann jedoch klar, daß dieser klassische Weg unter Anwachsen der Zahl der Sechsringe bei weniger als 100 Si-Atomen wegen der Anordnung der Fünf- und Sechsringe abbrechen würde.

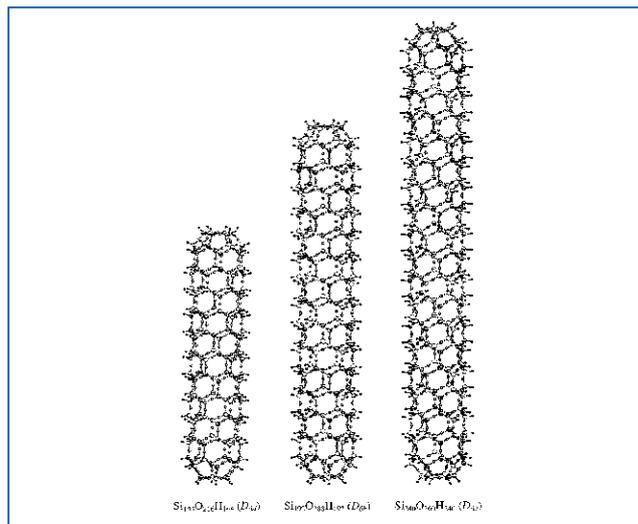


Abb. 4: Röhrenförmige Silsesquisiloxane

Es wurde deshalb ein Schema für einen nicht klassischen Reaktionsweg entwickelt, bei dem zwischenzeitlich auch Siebenringe entstehen können [37]. Ähnliche Überlegungen sind auch bei Fullerenen angestellt worden [38] und durchbrechen das gängige Schema.

### 3.3 RUTILOBERFLÄCHEN

Titandioxid in seinen Modifikationen Rutil und Anatas ist aus der heutigen Welt nicht mehr wegzudenken. Es findet vielfältige Anwendung als Farbpigment, bei der Abwasserreinigung, in der Photovoltaik und in der heterogenen Katalyse [39]. Die Struktur der Oberflächen und ihre Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen ist Gegenstand der aktuellen Forschung [40, 41]. Dabei spielt besonders die Wechselwirkung mit Wasser eine wichtige Rolle. Zur Interpretation von Schwingungsspektren von adsorbiertem Wasser auf den (110)- und (100)-Rutiloberflächen wurden mit MSINDO Molekulardynamiksimulationen durchgeführt [42]. Es wurden sowohl Monolagen als auch Doppellagen untersucht, die sich bei erhöhtem Wasserdampfdruck bilden können. Die Simulationen wurden bei einer konstanten Temperatur von 100 K über 6000 Zeitschritte durchgeführt. Mittels Fouriertransformation der Geschwindigkeitskorrelationsfunktion wurden die O-H-Schwingungsspektren berechnet. Eine Projektion der berechneten Spektren auf atomare Beiträge ermöglichte die Zuordnung einzelner Banden zu bestimmten Atomen und Atomgruppen. Diese Information ist experimentell nur schwer zugänglich. In den Doppelschichten auf beiden Oberflächen konnten vier verschiedene Typen von Wasserstoffatomen identifiziert werden (Abb. 5).

Die Rolle von Sauerstoffdefekten bei der heterogenen Katalyse auf Titandioxid wird in der Literatur kontrovers diskutiert [40]. Bei Redoxreaktionen können Sauerstoffatome bzw. -fehlstellen durch die Oberfläche diffundieren und so die Reaktion beeinflussen (Mars-Van Krevelen-Mechanismus). In einer MSINDO-Studie [43] wurde die Metadynamik-Technik eingesetzt, um die Wanderung einer Sauerstoff-Leerstelle zwischen der ersten und dritten Schicht an der Rutil (110)-Oberfläche zu untersuchen. In Abb. 6 sind die berechneten Barrieren dargestellt. Die Barrieren für die Wanderung einer Leerstelle vom Innern des Festkörpers an die Oberfläche sind deutlich kleiner als für den umgekehrten Prozeß. Eine Reoxidation der Oberfläche ist auf diesem Weg also nicht wahrscheinlich.

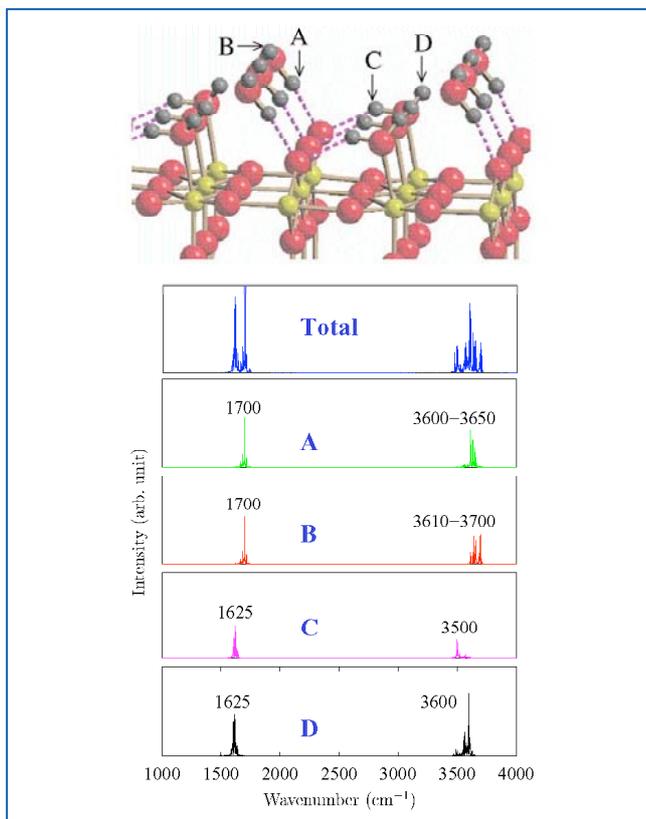


Abb. 5: Doppelschicht Wasser auf Rutil (110); Wasserstoffatome A, B, C, D mit unterschiedlichen Schwingungsbänden

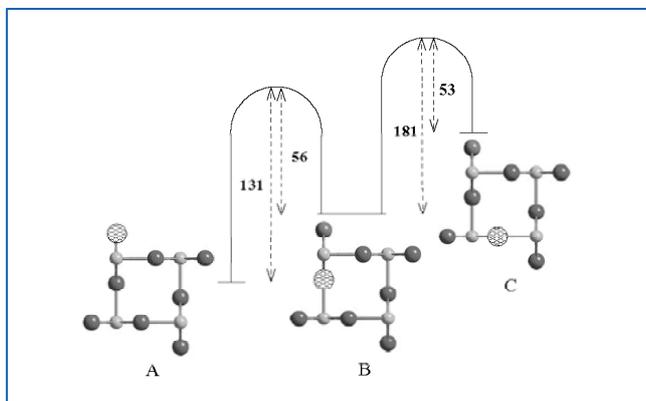


Abb. 6: Berechnete Aktivierungsbarrieren für die Wanderung eines Sauerstoffdefekts von und zu der Rutil (110)-Oberfläche

### 3.4 VANADIUMOXID/TITANDIOXID-KATALYSATOREN

Die Bewahrung der Umwelt vor Schadstoffen in der Atmosphäre ist ein großes ökologisches Ziel. Stickstoffoxide  $\text{NO}_x$  entstehen bei Verbrennungsprozessen bei sehr hohen Temperaturen. Die Entsorgung kann durch Reduktion mit Ammoniak stattfinden. Der Mechanismus dieser Reaktion über Katalysatoren ist nicht einwandfrei geklärt. Industrielle Katalysatoren basieren auf Vanadiumoxiden, die auf eine  $\text{TiO}_2$ -Anatasunterlage aufgebracht sind. Chemische und mechanische Aspekte einer selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von  $\text{NO}_x$  mit

$\text{NH}_3$  über Oxidkatalysatoren sind auf der Basis experimenteller Befunde bereits ausführlich diskutiert worden [44]. Ein mehr theoretischer Ansatz geht von stöchiometrischen Gleichungen aus, um dann die Adsorptionsmöglichkeiten der beteiligten Moleküle auf  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Modellen quantenchemisch zu untersuchen [45]. Aus experimentellen Befunden kann man schließen, daß  $\text{NO}$  der wesentliche Reaktand bei der SCR ist und daß Sauerstoff an der Reaktion beteiligt ist. Die plausibleste stöchiometrische Gleichung, die sich aus den Experimenten ergeben hat, ist



Um diese Reaktion auf einer mit Vanadiumoxidpartikeln belegten Anatasoberfläche simulieren zu können, haben wir ein Modell basierend auf einem Cluster der Zusammensetzung  $\text{V}_2\text{O}_7\text{H}_4\text{Ti}_{33}\text{O}_{66}(\text{H}_2\text{O})_{17}$  entworfen, das den Prozeß (6) in einer 24-Stufen-Reaktion beschreibt. MSINDO-Rechnungen zur Struktur und Energetik von Reaktanden, Übergangszuständen, Zwischenstufen und Produkten ergaben einen kaskadenartigen Energieverlauf, der durch die hohe thermodynamische Favorisierung der Produktseite von (6) dominiert wird [46]. Wie kommt nun das Vanadiumoxid auf die Anatasoberfläche? Präparative Methoden gehen u.a. von  $\text{VOCl}_3$  aus, aus dem durch die Anwesenheit von Wasser  $\text{VO}_4\text{H}_3$  entstehen kann. Wir haben den Entstehungsprozeß der Belegung der Anatasoberflächen mit Vanadiumoxid ausgehend von den von uns ausgewählten Modellen  $\text{VO}_4\text{H}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_7\text{H}_4$  mit MD-Rechnungen simuliert [47]. Abb. 7 zeigt das Verhalten eines relevanten O-H-Abstandes während einer MD-Simulation von 10 ps bei 300 K. Um die Stabilität der erhaltenen Strukturen im Vergleich zu Experimenten zu überprüfen, wurden weitere Rechnungen bei 600 K durchgeführt. Auf diese Weise konnten hydratisierte Vanadiumoxidpartikel auf verschiedenen Anatasoberflächen studiert und die für die Adsorption geeignete Oberfläche identifiziert werden.

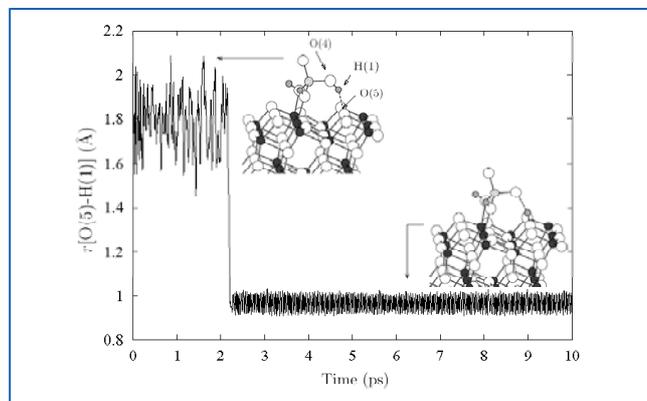


Abb. 7: Dissoziation einer OH-Bindung des adsorbierten  $\text{VO}_4\text{H}_3$ -Moleküls

### 4 AUSBLICK

Vielen Unkenrufen zum Trotz ist die Semiempirik auch heute noch lebendig. Die Vielzahl aktueller Anwendungen zeigt, daß nach wie vor ein Bedarf an Methoden besteht, die die Lücke zwischen klassischen Paarpotentialmethoden und aufwendigen ab initio-Verfahren ausfüllen, insbesondere auf dem Gebiet der Materialforschung. Durch die Implementierung weiterer neuer Verfahren werden semiempirische Methoden wie MSINDO auch in Zukunft einen Beitrag bei der Erforschung neuer Systeme liefern. Ein Ende der Entwicklung ist nicht abzusehen.

## LITERATUR

- [1] R. Ahlrichs, D. P. Degelmann, P. Furche, A. Köhen, F. Weigand, *Bunsen-Magazin* 3, 157 (2001)
- [2] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press 2003
- [3] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York 1994
- [4] R. M. Martin, *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge 2004
- [5] K. Jug, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* 25, 1551 (2004)
- [6] J. Sauer, *Chem. Rev.* 89, 199 (1989)
- [7] R. Ahlrichs, C. Ochsenfeld, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96, 1287 (1992)
- [8] K. Jug, G. Geudtner, *Chem. Phys. Lett.* 208, 537 (1993)
- [9] R. A. Evarestov, V. P. Smirnov, *Site Symmetry in Crystals*, Springer, Berlin 1997
- [10] P. Deák, *Phys. Stat. Sol. B* 217, 9 (2000)
- [11] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug, *J. Comput. Chem.* 22, 89 (2001)
- [12] F. Janetzko, T. Bredow, K. Jug, *J. Chem. Phys.* 116, 8994 (2002)
- [13] T. Bredow, R. A. Evarestov, K. Jug, *Phys. Stat. Sol. B* 222, 495 (2000)
- [14] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, Wiley, New York 1992
- [15] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego 1996
- [16] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471 (1985)
- [17] M. Iannuzzi, A. Laio, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 90, 238302 (2003)
- [18] T. Bredow, K. Jug, *Theor. Chem. Acc.* 113, 1 (2005)
- [19] T. Bredow, K. Jug, MSINDO, in P. v. Ragué Schleyer, H.F. Schaefer III, P.R. Schreiner, W.L. Jorgensen, W. Thiel, R.C. Glen, editors, *Encyclopedia of Computational Chemistry (online edition)*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK. Article online posting date: 15th May 2004. DOI: 10.1002/0470845015.cu0001
- [20] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3902 (1985)
- [21] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 10, 209 (1989)
- [22] W. Thiel, A. A. Voityuk, *Theor. Chim. Acta* 81, 391 (1992)
- [23] B. Ahlswede, K. Jug, *J. Comput. Chem.* 20, 563 (1999)
- [24] B. Ahlswede, K. Jug, *J. Comput. Chem.* 20, 572 (1999)
- [25] K. Jug, G. Geudtner, T. Homann, *J. Comput. Chem.* 21, 974 (2000)
- [26] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug, *J. Comput. Chem.* 22, 861 (2001)
- [27] D. Troya, R. Z. Pascual, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. A* 107, 10497 (2003)
- [28] D. Troya, E. Garcia-Molina, *J. Phys. Chem. A* 109, 3015 (2005)
- [29] J. T. Paci, L. Sun, T. Belytschko, G. C. Schatz, *Chem. Phys. Lett.* 403, 16 (2005)
- [30] J. L. Elkind, J. M. Alford, F. D. Weiss, R.T. Laaksonen, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 7, 2397 (1987)
- [31] N. N. Nair, T. Bredow, K. Jug, *J. Comput. Chem.* 25, 1255 (2004)
- [32] V. E. Bazterra, O. Ona, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Fuentealba, J. C. Facelli, *Phys. Rev. A* 69, 053202 (2004)
- [33] M. Binnewies, M. Jerzembeck, A. Kornick, *Angew. Chem.* 103, 762 (1991); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 745 (1991)
- [34] M. Binnewies, K. Jug, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1127 (2000)
- [35] K. Jug, D. Wichmann, *J. Comput. Chem.* 21, 1549 (2000)
- [36] K. Jug, I. P. Glorizov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 1062 (2002)
- [37] K. Jug, I. P. Glorizov, *J. Phys. Chem. A* 106, 4736 (2002)
- [38] A. Ayuela, P. W. Fowler, D. Mitchell, R. Schmidt, G. Seifert, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem.* 100, 15634 (1996)
- [39] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95, 69 (1995)
- [40] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 46, 5 (2002)
- [41] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48, 53 (2003)
- [42] K. Jug, N. N. Nair, T. Bredow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 2616 (2005)
- [43] K. Jug, N. N. Nair, T. Bredow, *Surf. Sci.* 590, 9 (2005)
- [44] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B: Environ.* 18, 1 (1998)
- [45] M. Calatayud, B. Mguig, C. Minot, *Surf. Sci. Rep.* 55, 169 (2004)
- [46] K. Jug, T. Homann, T. Bredow, *J. Phys. Chem. A* 108, 2966 (2004)
- [47] N. N. Nair, T. Bredow, K. Jug, *J. Phys. Chem. B* 109, 12115 (2005)

Hans-Georg Bartel

## Ein Jahrhundert III. Hauptsatz der Thermodynamik



Abb. 1: Vicky Zaeslein-Benda malte das heute verschollene Bildnis des Geh. Rat Prof. Dr. Nernst in dem für den großen Gelehrten bedeutsamen Jahr 1905.

Es traten vor einhundert Jahren im Leben und Wirken von Walther Nernst (1864-1941) (Abb. 1) mehrere Ereignisse ein, die Veranlassung dazu geben, im Jahre 2005 dieses bedeutenden Physikers und Physikochemikers in der einen oder anderen Weise zu gedenken. Voran steht die Entdeckung des Nernstschen Wärmesatzes, der heute als III. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet wird. Nernst sprach ihn erstmals Anfang August 1905 am Ende seiner ersten Berliner Vorlesung aus und setzte damit den Startpunkt für Forschungen des nachfolgenden Jahrzehnts, die ihn von der bereits erreichten großen Höhe seines wissenschaftlichen Schaffens zu dessen Gipfel führten.

Zuvor, seit 1894 Ordinarius für Physikalische Chemie in Göttingen, war Walther Nernst im April 1905 Hans Landolt (1831-1910) auf den Lehrstuhl dieses Fachs an der Berliner Universität gefolgt. Damit war sowohl für ihn selbst als auch für die wissenschaftliche Gemeinschaft in Berlin ein großer Gewinn verbunden. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, dass zu diesem Zeitpunkt hier neben anderen hervorragenden Naturwissenschaftlern die Physiker Paul Drude (1863-1906) und Max Planck (1858-1947), der Chemiker Emil Fischer (1852-1919) sowie der Physikochemiker Henricus Jacobus van't Hoff (1852-1911) forschten und lehrten.<sup>1</sup>

Im November 1905 wurde Nernst zum Ordentlichen Mitglied der renommierten Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften gewählt. Im Wahlvorschlag hatte van't Hoff von den bereits erzielten Leitungen Nernsts neben anderen die zusammen mit Albert von Ettingshausen (1850-1932) in Graz bearbeiteten Effekte, die jetzt den Namen der beiden Forscher tragen, die grundlegenden, im Leipziger Laboratorium von Wilhelm Ostwald (1853-1932) durchgeführten Arbeiten zur Diffusion und zum Elektrodenpotential (Nernstsche Gleichung) in Elektrolyten, seine Göttinger Forschungen zur Elektrochemie, die Konstruktion der Nernst-Lampe und -Mikrowaage und sein Lehrbuch *Theoretische Chemie von Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik hervorgehoben* [1].

Noch eine hohe Auszeichnung wurde Nernst 1905 zuteil, indem *Seine Majestät der Kaiser und König* [Wilhelm II. (1859-1941)] dem Professor Dr. Nernst den Charakter als Geheimer Regierungsrat in Gnadens zu verleihen geruht haben. [2].

### WALTHER NERNST UND DIE DEUTSCHE BUNSEN-GESELLSCHAFT

Auch für die Deutsche Bunsen-Gesellschaft stellt das Jahr 2005 im Hinblick auf Walther Nernst ein Jubiläum dar, denn von 1905 bis 1908 war er ihr Erster Vorsitzender. Schon an der Gründungsversammlung der vormaligen Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft hatte Nernst als einer von 18 Hochschullehrern teilgenommen. Um die Jahrhundertwende war er zusammen mit Wilhelm Borchers (1856-1925) und danach mit Richard Abegg (1869-1910) Redakteur der *Zeitschrift für Elektrochemie*.<sup>2</sup> Nernsts Verdienste hat die Bunsen-Gesellschaft 1912 mit der Ehrenmitgliedschaft und 1914 mit der Bunsen-Denk Münze geehrt.<sup>3</sup> Auch zwei Berliner Schülern Nernsts, die an den Arbeiten zum III. Hauptsatz teilgenommen haben, waren Erste Vorsitzende: 1947 bis 1949 Paul Günther und 1950 Arnold Eucken (1884-1950). Max Bodenstein (1871-1942), Erster Vorsitzende von 1929 bis 1930, beteiligte sich 1906 bis 1908 als Nernsts Abteilungsvorsteher an den Forschungen zum Wärmesatz.<sup>4</sup>

Nernsts ehemaliger Leipziger Kollege Julius Wagner (1857-1924) war seit der Gründung der Gesellschaft deren Geschäftsführer.<sup>5</sup> *Er hat mit seiner sagenhaften Ordnungsliebe später selbst Nernsts ebenso sagenhafter Unordnung widerstanden.* [3].<sup>6</sup>

### ENTDECKUNG UND ERSTE FORMULIERUNG DES NERNSTSCHEN WÄMESATZES

Dieser hier angesprochene Wesenszug Nernsts war ihm aber durchaus nicht hinderlich bei dem Auffinden grundlegender Zusammenhänge in der Natur und ihrer experimentellen und theoretischen Fundierung, einschließlich der Konstruktion von Messapparaturen, wie die oben erwähnten Beispiele und insbesondere die Entdeckung und Bearbeitung des III. Hauptsatzes beweisen.

PD Dr. Hans-Georg Bartel  
Humboldt-Universität zu Berlin  
Institut für Chemie  
Brook-Taylor-Straße 2, D-12489 Berlin

<sup>1</sup> Paul Drude hatte ebenfalls 1905 den Ruf auf den damals bedeutendsten Lehrstuhl für Experimentalphysik in Deutschland angenommen, den vor ihm Emil Warburg (1846-1931) inne hatte. Nach Drudes Freitod 1906 wurde Heinrich Rubens (1865-1922) dessen Nachfolger. Van't Hoff war 1901 der erste, Emil Fischer 1902 der zweite Nobelpreis für Chemie verliehen worden. Max Planck hatte 1900 die Quantentheorie begründet.

Diese hatten ihren Ausgangspunkt in einer damals in theoretischer wie in industriell praktischer Hinsicht sehr aktuellen chemischen Fragestellung, der sich Nernst in den letzten Jahren seiner Göttinger Zeit zugewandt hatte: den Gleichgewichten von Gasreaktionen bei hohen Temperaturen.

Um deren Lage erfassen zu können, ist die Kenntnis einer Affinität  $A$  genannten Größe als Funktion der Temperatur  $T$  notwendig, für welche aus dem I. und II. Hauptsatz die heute nach Josiah Willard Gibbs (1839-1903) und Hermann von Helmholtz (1821-1894) benannte Gleichung (GHGI)  $A = U + T(\partial A/\partial T)$  zwischen  $A$  und der inneren Energie  $U$  abgeleitet worden war,<sup>7</sup> deren Integration  $A(T) = -T \int (U(T)/T^2) dT + JT$  liefert. Hierin wird das Problem ersichtlich, vor das Nernst und seine Fachgenossen gestellt war: Die Funktion  $A(T)$  ließ sich nicht willkürfrei aus der kalorischen Messung von  $U(T)$  bestimmen, weil die Integrationskonstanten  $J$  auf der Grundlage von Naturgesetzen nicht festlegbar war. Die damals verwendete Berechnung der Affinität mit der durch Julius Thomson (1826-1909) und Marcelin Berthelot (1827-1907) implizierten Beziehung  $A = U$  konnte nach der GHGI nur den Charakter einer bestenfalls empirisch vertretbaren Näherung haben.

Vielleicht hatte Nernst das Problem bereits gelöst und damit den III. Hauptsatz aufgefunden, als er 1905 nach Berlin kam. Am Anfang dieses Jahres vertrat er auf der 46. Hauptversammlung des Vereins deutscher Ingenieure in seinem Vortrag über Verbrennungsprozesse in Gasmotoren allerdings die soeben dargelegte Auffassung über die Verwendung des Thomson-Berthelotschen Prinzips [4].

In seiner ersten Berliner Vorlesung im Hörsaal in der Bunsenstraße,<sup>8</sup> der seit 1964 seinen Namen trägt, gab Nernst eine *Einführung in die thermodynamische Behandlung chemischer Prozesse*. Sein Mitarbeiter Ernst Hermann Riesenfeld (1877-1957) berichtete, dass er während der letzten Vorlesungsstunden erstmals sein Wärmetheorem ausgesprochen hat [5]. Da diese Vorlesung jeweils dienstags von 11 bis 13 Uhr gehalten wurde und das Sommersemester am Dienstag, dem 15. August 1905, endete, lässt sich dieses Ereignis zeitlich auf die Mittagsstunden des 15., vielleicht auch schon des 1. oder 8. dieses Monats eingrenzen.

Nernsts erste Formulierung des III. Hauptsatzes bestand darin, dass die Affinität und die innere Energie bei Annäherung an den absoluten Temperaturnullpunkt eine gemeinsame Tangente haben, die parallel zur Temperaturachse ist, d.h.  $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial A/\partial T) = \lim_{T \rightarrow 0} (\partial U/\partial T) = 0$  (Abb. 2). Damit folgt aus der GHGI  $\lim_{T \rightarrow 0} A = \lim_{T \rightarrow 0} U$  und aus ihrer Lösung das Verschwinden der Integrationskonstanten  $J = 0$ , so dass die Affinität und damit die Lage chemischer Gleichgewichte nunmehr aus kalorischen Messungen bestimmbar war.

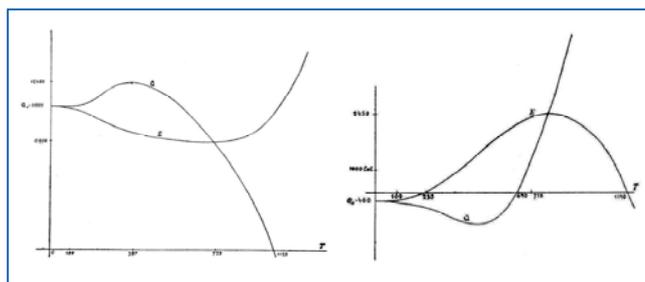


Abb. 2: Von Franz Halla thermodynamisch berechnete Abhängigkeiten der elektromotorischen Kraft  $E$  und der Wärmemenge  $Q$  von der Temperatur  $T$  für die Elemente  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Pb}$  (links) und  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$  (rechts) [13]. Unter den gegebenen Bedingungen gilt  $E = A$  (Affinität) und  $Q = U$  (innere Energie). Beide Kurven zeigen das nach dem III. Hauptsatz vorausgesagte Verhalten  $\lim_{T \rightarrow 0} E = \lim_{T \rightarrow 0} Q$  sowie  $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial E/\partial T) = \lim_{T \rightarrow 0} (\partial Q/\partial T)$ .

Seine Entdeckung stellte Nernst noch am 23. Dezember 1905 der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen [6] und 1906 im Rahmen der *Mrs. Hepsa Ely Silliman Memorial Lectures*<sup>9</sup> an der Yale-Universität in New Haven [7] sowie schließlich am 20. Dezember der Königlich Preussische Akademie der Wissenschaften zu Berlin [8] vor.

## DIE BEHANDLUNG CHEMISCHER GLEICHGEWICHTE

Das nunmehr gefundene thermodynamische Grundgesetz war vorerst nur für kondensierte Systeme gültig, wie der Titel des Vortrags vor der Berliner Akademie [8] zum Ausdruck bringt. Trotzdem gelang es Nernst durch geschickte Überlegungen und Begriffsbildungen das neue Wärmetheorem entsprechend der Ausgangsproblematik auf chemische Gasgleichgewichte anzuwenden. Dabei ist dasjenige der Bildung von Ammoniak aus den aus Luft bzw. Wasser leicht zugänglichen Elementen Stickstoff und Wasserstoff das spektakulärste gewesen, obwohl sich anfangs erhebliche Abweichungen zwischen der theoretischen Berechnung und den von Fritz Haber (1868-1934) und Gabriel van Oordt bereits erhaltenen Versuchsergebnissen gezeigt hatten. Noch im Sommer 1906 klärten Nernst und Karl Jellinek (1882-1971) experimentell, dass diese Diskrepanz ihre Ursache in den im Haberschen Laboratorium erzielten geringen Ammoniakausbeuten bzw. den damit verbundenen Analysefehlern hatte.

Nach bekannten thermodynamischen Gesetzen konnte das Anwenden erhöhten Drucks Abhilfe schaffen. Auf dieser Grundlage konstruierte Nernst einen *elektrischen Druckofen*, der das Arbeiten bei geeignetem

<sup>2</sup> Borchers zählt zu den „Gründungsvätern“ der Elektrochemischen Gesellschaft. Abegg war Assistent Nernsts in Göttingen gewesen. Später waren zwei Schüler Nernsts Redakteure der *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*: Heinrich Danneel (1867-1942) in Göttingen und Paul Günther (1892-1969) in Berlin. Nernst hat mehrere seiner Arbeiten in den Organen der Bunsen-Gesellschaft veröffentlicht.

<sup>3</sup> 1955, vor 50 Jahren, verlieh die Bunsengesellschaft den ersten Nernst-Preis an den Elektrochemiker Mark Freiherr von Stackelberg (1896-1971).

<sup>4</sup> Bodenstein war 1923 bis 1936, Günther 1936 bis 1945 Nachfolger Nernsts auf dem Berliner Lehrstuhl für Physikalische Chemie. Eucken hatte 1929 bis 1950 das entsprechende, 1894 für Nernst eingerichtete Ordinariat in Göttingen inne.

<sup>5</sup> Unter Wilhelm Ostwald leiteten Nernst, Wagner und Ernst Beckmann (1853-1923) als Assistenten gleichzeitig jeweils eine der drei Abteilungen an dessen Laboratorium in Leipzig.

<sup>6</sup> Diese Aussage ist einer Mitteilung Bodensteins an Hans Georg Grimm (1887-1958) von 1936 entnommen.

<sup>7</sup> Hier werden isochore und isotherme Bedingungen vorausgesetzt. Die Affinität entspricht dann der Änderung der freien Energie im Verlaufe des Prozesses. Auch unter

$U$  ist die Änderung der inneren Energie zu verstehen, die unter diesen Voraussetzungen gleich der vom Prozess gelieferten oder verbrauchten Wärmemenge  $Q$  ist.

<sup>8</sup> Die Umwandlung der ehemaligen Schlachtgasse in die nach Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) benannte Straße hatte wohl bereits Hans Landolt veranlasst. Das *II. chemische Laboratorium* wurde mit dem Dienstantritt von Nernst zum *Physikalisch-chemischen Institut*, so dass von 1905 bis 2001 die Beziehung zwischen der Physikalischen Chemie und einem ihrer Pioniere für fast ein Jahrhundert in Berlin auch äußerlich gegeben war.

<sup>9</sup> Diese Vorlesungsreihe war insbesondere von Augustus Ely Silliman (1807-1884) zum Gedenken an seine Mutter etabliert worden. Sie begann 1901 mit der Intention, *the presence and wisdom of God as manifested in the natural and moral world* zu veranschaulichen, wobei der Astronomie, Chemie, Geologie und Anatomie der Vorrang eingeräumt werden sollte. Hepsa Ely Silliman (?-1883) hatte für ihre Theorie des Ursprungs der Meteorite, nach der dieser im Agglomerieren von Staubpartikeln in der Atmosphäre zu suchen ist, Arbeiten Michael Faradays (1791-1867) zur chemischen Affinität und zum Elektromagnetismus herangezogen.

Druck ermöglichte und zum Vorbild für die Reaktionsöfen der technischen Ammoniaksynthese von Fritz Haber und Carl Bosch (1874-1940) wurde. Für deren Entwicklung hatte Nernst auf der 14. Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft am 12. Mai 1907 den Anstoß gegeben, indem er die seit dem Winter 1906 durch seinen Schüler Fritz Jost (1885-?) mit dem Druckofen erzielten Erfolge [9] vorstellte und Haber in demütigen-der Weise auf dessen unzulängliche Messungen hinwies [10].

Die Resultate im Zusammenhang mit der Ammoniakgewinnung waren so gut, dass Nernst im September 1906 mit der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron einen Beratervertrag abschloss [11]. Bernhard Lepsius (1854-1934), der Nernsts Angebot dem Griesheimer Unternehmen unterbreitet hatte, stellte 1908 fest, dass die diesbezüglich gemeinschaftlich unternommenen Versuche nur negative Resultate erzielt hätten. Nernst kündigte 1910 den Griesheimer Vertrag, wechselte zur BASF über und wurde somit in gewisser Hinsicht ein Verbündeter seines „Intimfeindes“ Haber. Nernsts Äußerung gegenüber Alwin Mittasch (1869-1953) von 1916, *Leider gewann ich damals [1907] die Auffassung, daß technisch schwer etwas zu machen sei.* [12], muss auf diesem Hintergrund etwas relativiert betrachtet werden.<sup>10</sup>

Neben Gasgleichgewichten hat Nernst zur Fundierung seines Wärmesatzes von 1906 bis zum ersten Kriegsjahr auch chemische Gleichgewichte in kondensierten Systemen untersuchen lassen. So hatte er Franz Halla (1884-1971)<sup>11</sup> zu Rechnungen an den galvanischen Elementen  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{PbCl}_2|\text{Pb}$  und  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$  angeregt, deren Ergebnisse die aus dem Nernstschen Wärmethorem abgeleiteten Folgerungen hinsichtlich der elektromotorischen Kraft  $E$ , die in diesen Fällen gleich der Affinität  $A$  ist, vollkommen bestätigten (Abb. 2) [13].

### Spezifische Wärmen, Festkörper- und Tieftemperaturphysik, Quantentheorie

Für die Untersuchung der chemischen Gleichgewichte war es für Nernst und seine Schule notwendig geworden, die Temperaturabhängigkeit der spezifischen bzw. Molwärmen  $C_a$  bis zu sehr tiefen Temperaturen zu erfassen. Tatsächlich lässt sich für eine chemische Reaktion  $\sum_a \nu_a X_a = 0$  zwischen den Reaktionsteilnehmern  $X_a$  mit dem Satz von Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) und dem Nernstschen Wärmethorem die Temperaturfunktion der Affinität  $A(T) = U(0) + \sum_a \nu_a \int_0^T \vartheta^{-2} d\vartheta \int_0^T C_a(\vartheta) d\vartheta$  und für  $T \rightarrow 0$  das Verschwinden der spezifischen Wärmen oder zumindest ihrer Differenz  $\lim_{T \rightarrow 0} \sum_a \nu_a C_a(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta C = 0$  ableiten. Dabei sind  $\nu_a$  die stöchiometrischen Faktoren.

So stand Nernst im Zusammenhang mit den spezifischen Wärmen und der Erzeugung sehr tiefer Temperaturen vor experimentellen, aber auch theoretischen Problemen zu einem Zeitpunkt, an welchem der Erkenntnisstand über diese physikalischen Größen, insbesondere über ihr Verhalten bei tiefen Temperaturen noch mangelhaft und ihre messtechnische Erfassung recht unvermögend waren. Dieser unbefriedigende Zustand hing hauptsächlich damit zusammen, dass man damals nur grobe Mittelwerte der spezifischen Wärmen zu messen verstand.

Durch die Entwicklung des Kupferblock-Kalorimeters konnte Nernst zwar die Messgenauigkeit der mittleren spezifischen Wärmen verbessern, sah aber ein, dass für seine Ziele die präzise Bestimmung der absoluten Werte dieser Größen erforderlich ist. So kam wiederum Nernsts geniales Erfindertalent zum Tragen, indem er das auf dem Vakuumkalorimeter basierende Messverfahren entwickelte, das gestatete, die wahren spezifischen Wärmen leicht zu ermitteln, und zu den klassischen Methoden der Tieftemperaturforschung zu zählen ist [14]. Die Realisierung vertraute er seinem Schüler Arnold Eucken an, der dazu berichtete: *In neuerer Zeit erscheint die Kenntnis der spezifischen Wärmen, insbesondere bei tiefen Temperaturen in theoretischer Hinsicht von Wichtigkeit. Da das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial noch gering ist, regte mich Herr Professor Nernst gütigst an, einige Versuche anzustellen zur Ausarbeitung folgender Methode ...: Die Substanz selbst ist das Kalorimeter.* [15].

Einen Markstein für die Forschungen Nernsts stellte Einsteins Arbeit *Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme* von 1907 [16] dar. Durch Anwendung der Quantenhypothese Plancks auf den Festkörper, wobei die Energie der Strahlung und auch die der Oszillatoren quantisiert wurden, konnte Einstein ableiten, dass die Atomwärmen bei tiefen Temperaturen sämtlich null werden müssten. Nernst betonte später, dass hier seine Messungen mit dem Vakuumkalorimeter einsetzten, die dann von experimenteller Seite zu neuen Erkenntnissen führten.

1911 konnte Nernst einen in seinem Laboratorium entwickelten Wasserstoffverflüssiger vorstellen [17], der allerdings nur in der Hand seines Institutsmechanikers Höhnow funktioniert haben soll. Trotzdem erlangte Nernsts Berliner Institut im Rahmen der Tieftemperaturforschung Weltruf. Das bezeugt die Bemerkung von Klaus Clusius (1903-1963): *Von 1910 bis in die ersten Weltkriegsjahre förderte Nernst, ..., in rastloser Arbeit die grundlegenden Tatsachen über das Verhalten des Wärmeinhalts bei tiefen Temperaturen ans Licht. ... Die durch die Nernstschen Tieftemperaturarbeiten gewonnenen Erkenntnisse können in ihrer Bedeutung für die Theorie gar nicht überschätzt werden.* [18].

So fanden Nernst und sein Schüler Frederick Alexander Lindemann (1886-1957) 1911 empirisch eine Formel für den Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen [19], die mit den Beobachtungen besser übereinstimmt als diejenige, die Einstein 1907 theoretisch abgeleitet hatte. Ein Jahr später legte Peter Debye (1884-1966) das so genannte  $T^3$ -Gesetz vor, eine Weiterentwicklung des Ansatzes von Einstein auf quantentheoretischer Grundlage. Nach anfänglichem Zweifel hat Nernst diese Formel lobend anerkannt, da sie den von ihm experimentell gefundenen Kurvenverlauf bei einfach gebauten Kristallen gut wiedergibt. Seine Mitarbeiter Arnold Eucken und Frédéric Schwers haben 1913 das  $T^3$ -Gesetz am Pyrit und Fluorit erstmals bestätigen können [20]. Abb. 3 zeigt einen Vergleich der von Nernst und Lindemann empirisch sowie von Einstein und Debye theoretisch erhaltenen Kurven der Funktion  $C_p(T)$ .

<sup>10</sup> Die erste technische Ammoniaksynthese hatten Haber, Bosch und Mittasch 1913 im BASF-Werk in Oppau bei Mannheim realisieren können. Im vorausgehenden Patentstreit hatte sich Nernst auf die Seite Habers gestellt, während Wilhelm Ostwald ein wichtiger Zeuge der Gegenseite war.

<sup>11</sup> Der Physikochemiker Franz Halla hatte von 1902 bis 1908 erst in Wien und dann in Berlin studiert, so dass er sich selbst als *Schüler von W. Nernst* bezeichnete. An der TH Wien wurde er 1909 zum Dr. Ing. promoviert, war dort seit 1925 Assistent, seit 1932 außerordentlicher und von 1946 bis 1949 ordentlicher Professor.

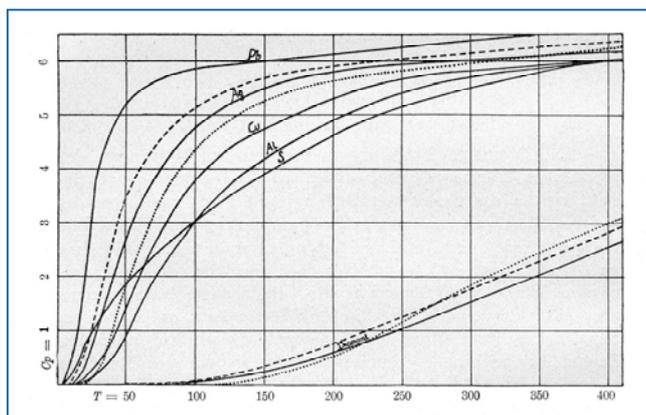


Abb. 3: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei konstantem Druck  $C_P$  ([27], S. 46)

Laboratorium Nernst (druckgezogene Linien) \_\_\_\_\_  
 theoretische Kurven nach Einstein (punktirt) .....  
 theoretische Kurven nach Debye (gestrichelt) -----

Durch die für die Fundierung des III. Hauptsatzes notwendige Beschäftigung mit den spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen und insbesondere durch Einsteins klassische Arbeit von 1907 war Nernst zur Beschäftigung mit der Quantentheorie gekommen und bald auch zu einem ihrer Förderer geworden. Eine theoretische Notwendigkeit dazu hatte sich ohnehin dadurch ergeben, dass das unmittelbar aus seinem Wärmesatz folgende Verschwinden der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen mit der klassischen Theorie nicht erklärbar war.

In geringem Umfang nur beschäftigte sich Nernst mit den Molwärmen von Gasen in Analogie zu Einsteins quantentheoretischer Behandlung der Atomwärmen von Festkörpern. Dennoch war er unter den etwa gleichaltrigen Zeitgenossen derjenige, dem dieses Gebiet die weitaus größte Förderung verdankt. [21].

Nernsts großes Engagement für die Quantentheorie zeigt seine Initiative zur Einberufung des 1. Solvay-Kongresses, einer Zusammenkunft fast aller bedeutenden Forscher, die sich mit der *Theorie der Quanten und der Strahlung* beschäftigten hatten, mit dem Ziel, über die Ergebnisse auf diesem Gebiet in dem Jahrzehnt nach Plancks Entdeckung am Ende des Jahres 1900 zu diskutieren.

Er hatte den belgischen Wissenschaftler und Industriellen Ernest Solvay (1838-1923) für die Finanzierung dieses Vorhaben gewinnen können, so dass *Verhandlungen des Conseil Solvay* vom 30. Oktober bis 3. November 1911 in Brüssel stattfinden konnten, an denen außer Nernst Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928) als Vorsitzender, Marcel Brillouin (1854-1948), Marie Curie (1867-1934), Albert Einstein, Friedrich Hasenöhl (1874-1915), James Hopwood Jeans (1877-1946), Heike Kamerlingh-Onnes (1853-1926), Martin Knudsen (1871-1921), Paule Langevin (1872-1946), Jean Perrin (1870-1942), Max Planck, Henri Poincaré (1854-1912), Heinrich Rubens, Ernest Rutherford (1871 bis 1937), Arnold Sommerfeld (1868-1951), Emil Warburg und Wilhelm Wien (1864-1928) teilnahmen.<sup>12</sup>

Nernsts Beitrag *Anwendung der Quantentheorie auf eine Reihe physikalisch-chemischer Probleme* [22] befasste sich hauptsächlich mit der quantentheoretischen Behandlung der spezifischen Wärme von Festkörpern. Er stellte auch ein Festkörpermodell vor, das das Verhalten vieler physikalischer Eigenschaften bei tiefen Temperaturen erklären sollte. Dabei war er davon ausgegangen, dass aus seinen mit der Quantentheorie übereinstimmenden Messungen der spezifischen Wärme die Existenz eines Intervall der absoluten Temperatur  $(0, T]$  folge, in dem in jedem Festkörper der Temperaturbegriff praktisch bedeutungslos wird.

### DAS UNERREICHBARKEITSPRINZIP DES ABSOLUTEN TEMPERATURNULLPUNKTES UND WEITERE FORMULIERUNGEN DES III. HAUPTSATZES

Unterstützt von Lorentz, hatte Einstein in Brüssel kritisiert, dass aus dem Nernstschen Wärmesatz entgegen der physikalischen Erfahrung die Erreichbarkeit des absoluten Temperaturnullpunktes folgen würde. Nernst nahm das zum Anlass, die Äquivalenz seines Theorems mit der Aussage, dass dieser Nullpunkt durch einen endlichen Prozess nicht erreichbar ist, zu beweisen. Mit dieser von Nernst *Prinzip der Unerreichbarkeit* des absoluten Nullpunktes genannten Formulierung seines Wärmesatzes hatte er diesen als III. Hauptsatz der Thermodynamik den beiden schon bekannten als gleichwertiges Axiom an die Seite stellen können, da auch deren ursprüngliche Aussage jeweils eine kategorisch negative war.

Diese durchaus populärere Fassung des III. Hauptsatzes hat Nernst erstmals 1912 der Berliner Akademie vorgetragen: *Es darf keinen in endlichen Dimensionen verlaufenden Prozeß geben, mit Hilfe dessen ein Körper bis zum absoluten Nullpunkte abgekühlt werden kann.* [23].

Schon zwei Jahre zuvor hatte Max Planck den Nernstschen Wärmesatz durch eine verallgemeinernde Erweiterung bereichert. Dabei hatte er die aus dessen ursprünglicher Formulierung  $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial A / \partial T) = 0$  und dem Zusammenhang von Entropie  $S$  und Affinität  $-(\partial A / \partial T) = \Delta S$  folgende Beziehung  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$  dahingehend modifiziert, daß bei unbegrenzt abnehmender Temperatur die Entropie eines jeden chemisch homogenen Körpers von endlicher Dichte sich unbegrenzt einem bestimmten, vom Druck, vom Aggregatzustand und von der speziellen chemischen Modifikation unabhängigen Wert nähert. ... Bei unbegrenzt abnehmender Temperatur nähert sich die Entropie [selbst] eines jeden chemisch homogenen Körpers von endlicher Dichte unbegrenzt dem Werte Null. ... und man kann von nun an in diesem Sinne von einem absoluten Wert der Entropie sprechen. (zitiert nach [24]), d.h.  $\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 = 0$ .

Von den Arbeiten, die sich später mit der Problematik des III. Hauptsatzes beschäftigen, seien die von Peter Theodor Landsberg (\*1922) [25] und Gottfried Falk (1922-1990) [26] hervorgehoben. In der ersteren wird unter anderem gezeigt, dass Nernsts Ableitung des Unerreichbarkeitsprinzips aus seinem Wärmesatz eigentlich noch ein zusätzliches Postulat erfordert. Falk gibt dem III. Hauptsatz eine neue Formulierung: *Energy as well entropy of any physical system each has a smallest value which can be normalized to zero. When the energy assumes its smallest value so does the entropy, but the reverse need not be true.* [26].

<sup>12</sup> Die Sekretäre des Kongresses waren Maurice de Broglie (1875-1960), Richard Goldschmidt (1878-1958) und Frederick A. Lindemann.

## DIE FRÜCHTE

Bald nach dem Beginn des I. Weltkrieges wandte sich Nernst militärischen Forschungsaufgaben zu. Die wichtigsten Probleme im Zusammenhang mit seinem Wärmesatz waren ohnehin geklärt worden, zumindest aus seiner Sicht. So fasste er die Forschungsergebnisse, die von 1906 bis 1916 erzielt und in 117 Publikationen dargelegt worden waren, in einer Monographie zusammen, die 1918 in erster und 1924 in zweiter, mit einigen Zusätzen versehener Auflage erschien [27].

Außer Nernst hatten in diesem Zeitraum 51 seiner Schüler und Mitarbeiter an der Erarbeitung der Resultate teilgenommen. Neben den zuvor bereits erwähnten seien Niels Bjerrum (1879-1958), Fritz Koref (1884-1969), Charles Lionel Lindemann (1885-1970), James Riddick Partington (1886-1965), Mathias Pier (1881-1965), Franz Pollitzer (1855-1942), Hans Schimank (1888-1979) und Hans von Wartenberg (1880-1960) genannt.

Nernsts Entdeckung und Fundierung des III. Hauptsatzes wurden dadurch geehrt, dass er am 10. Dezember 1921 in Stockholm mit dem Nobelpreis für Chemie des Jahres 1920 ausgezeichnet wurde. Einschränkung wurden dabei nur die Verdienste gewürdigt, die sich auf die Thermochemie beziehen: *Såsom ett erkännande för hans termokemiska arbeten*. Max Bodenstein hat dagegen die umfassende Bedeutung des axiomatischen Gesetzes zum Ausdruck gebracht: *Mit dem „Nernstschen Wärmethorem“ wurde ein dritter Hauptsatz der Thermodynamik gefunden, der sich in seiner universellen weit über das Gebiet der Chemie hinausgreifenden Gültigkeit den beiden Hauptsätzen vollwertig an die Seite stellt, sowohl in seiner theoretischen Bedeutung wie in seiner praktischen Verwertbarkeit.* [28].

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Kirsten, C., Körber, H.-G. (Hrsg.): Physiker über Physiker - Wahlvorschläge zur Aufnahme von Physikern in die Berliner Akademie 1870 bis 1929 von Hermann v. Helmholtz bis Erwin Schrödinger. Akademie-Verlag, Berlin, 1975, S. 161-162.
- [2] Universitätsarchiv der Humboldt-Universität zu Berlin, Universitätskuratur Personalien N 21, Band I, Blatt 98.
- [3] Jaenicke, W.: 100 Jahre Bunsen-Gesellschaft 1894 - 1994. Steinkopff, Darmstadt, 1994, S. 20.
- [4] Nernst, W.: Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozeß in den Gasmotoren. Zeitschrift des Vereinsdeutscher Ingenieure 1905, 1-36.
- [5] Riesenfeld, E. H.: Walter Nernst zu seinem sechzigsten Geburtstag. Zeitschrift für angewandte Chemie 37 (1924), 437-439, hier S. 438.
- [6] Nernst, W.: Ueber die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen. Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse 1906, 1, 1-40.
- [7] Nernst, W.: Experimental and Theoretical Application of Thermodynamics to Chemistry. Yale University Press, New York - New Haven 1907 (= Yale University Mrs. Hepsa Ely Silliman Memorial Lecture 4).
- [8] Nernst, W.: Über die Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung und maximaler Arbeit bei kondensierten Systemen. Sitzungsberichte der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1906, 933-940.
- [9] Jost, F.: Über die Verwendung eines elektrischen Druckofens bei Behandlung chemischer Gleichgewichte. 1. Über die Einwirkung von Wasserstoff auf Kohle bei hohen Temperaturen. 2. Über das Ammoniakgleichgewicht. Inaugural-Dissertation, Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin 1908.
- [10] Nernst, W.: Über das Ammoniakgleichgewicht (Nach Versuchen des Herrn F. Jost). Zeitschrift für Elektrochemie 13 (1907), 521-524.
- [11] Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft (Hrsg.): Vertrag mit Prof. W. Nernst. Dokumente aus Hoechster Archiven 18 (1966), 19-21.
- [12] Mittasch, A.: Geschichte der Ammoniaksynthese. Verlag Chemie, Weinheim, 1951, hier S. 84.
- [13] Halla, F.: Zur thermodynamischen Berechnung elektromotorischer Kräfte. Zeitschrift für Elektrochemie 14 (1908), 411-414; Nernst, W.: Über die Berechnung elektromotorischer Kräfte aus thermischen Größen. Sitzungsberichte der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1909, 247-267.
- [14] Bartel, H.-G.: Über Nernstsche Meßgeräte und Apparaturen. Wissenschaftliche Zeitschrift der Humboldt-Universität zu Berlin, Reihe Mathematik / Naturwissenschaften 41 (1992), 4, 31-36; Bartel, H.-G.: Messung und Messen im Wirken von Walther Nernst. Ordo et Mensura VI (2000), 37-41.
- [15] Eucken, A.: Über die Bestimmung spezifischer Wärmen bei tiefen Temperaturen. Physikalische Zeitschrift 10 (1909), 586-589, hier S. 586.
- [16] Einstein, A.: Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. Annalen der Physik 22 (1907), 180-190.
- [17] Nernst, W.: Über einen Apparat zur Verflüssigung von Wasserstoff. Zeitschrift für Elektrochemie 17 (1911), 735-737.
- [18] Clusius, K.: Dem Andenken an Walther Nernst: Spezifische Wärmen von Festkörpern. Die Naturwissenschaften 31 (1943), 397-400, hier S. 399.
- [19] Nernst, W., Lindemann, F. A.: Spezifische Wärme und Quantentheorie. Zeitschrift für Elektrochemie 17 (1911), 817-827.
- [20] Eucken, A., Schwers, F.: Eine experimentelle Prüfung des  $T^3$ -Gesetzes für den Verlauf der spezifischen Wärmen fester Körper bei tiefen Temperaturen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 15 (1913), 578-588.
- [21] Eucken, A.: Rückblicke auf die Entwicklung unserer Kenntnisse über die Molwärme der Gase. Die Naturwissenschaften 31 (1943), 314-322, hier S. 321.
- [22] Nernst, W.: Anwendung der Quantentheorie auf eine Reihe physikalisch-chemischer Probleme. In: Eucken, A. (Hrsg.): Die Theorie der Strahlung und der Quanten. Verhandlungen einer von E. Solvay einberufenen Zusammenkunft (30. Oktober bis 3. November 1911). (= Nernst, W. (Hrsg.): Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, 7). Knapp, Halle/S., 1914, S. 208-233 (Diskussion S. 234-244).
- [23] Nernst, W.: Thermodynamik und spezifische Wärme. Sitzungsberichte der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, physikalisch-mathematische Klasse 1912, 134-140, hier S. 136.
- [24] Planck, M.: Vorlesungen über Thermodynamik. De Gruyter & Co., Berlin - Leipzig, 1927, S. 267-268.
- [25] Landsberg, P. T.: Foundations of Thermodynamics. Reviews of Modern Physics 28 (1956), 4, 363-392.
- [26] Falk, G.: Third Law of Thermodynamics. Physical Review 115 (1959), 2, 249-253, hier S. 251; Falk, G.: Die Rolle der Axiomatik in der Physik, erläutert am Beispiel der Thermodynamik. Die Naturwissenschaften 46 (1959), 481-487.
- [27] Nernst, W.: Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Knapp, Halle/S., 1918, 1924.
- [28] Bodenstein, M.: Gedächtnisrede auf Walther Nernst. Jahrbuch der Preußischen Akademie der Wissenschaften 1942, 140-142, hier S. 141.

Rolf Hempelmann, Hartmut Janocha und Manfred Lücke

## 88. Internationales Bunsen Discussion Meeting

# "MAGNETIC COLLOIDAL FLUIDS: PREPARATION, CHARACTERIZATION, PHYSICAL PROPERTIES AND APPLICATIONS" IN SAARBRÜCKEN

Vom 20. - 22.09.2005 fand an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken das 88. Internationale Bunsen Discussion Meeting zum Thema "Magnetische kolloidale Flüssigkeiten: Herstellung, Charakterisierung, Physikalische Eigenschaften und Anwendungen" statt. Ziel der Tagung war es, Wissenschaftler aus den Bereichen Elektrotechnik, Maschinenbau, Physik, Chemie, Pharmazie und Medizin zusammenzubringen, um die gemeinsamen Grundlagen der Ferrofluide und deren verschiedene Anwendungsmöglichkeiten interdisziplinär zu diskutieren. Die Tagung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, einer Reihe namhafter Chemieunternehmen, der Vereinigung der Freunde der Universität des Saarlandes und dem Saarländischen Ministerium für Bildung, Kultur und Wissenschaft großzügig unterstützt.

Magnetische kolloidale Flüssigkeiten, d. h. stabile Suspensionen magnetischer Nanopartikel (Ferrofluide) eröffnen die Möglichkeit, statische, dynamische und rheologische Eigenschaften mit Magnetfeldern zu steuern und bieten damit faszinierende Aussichten für die Grundlagenforschung und zahlreiche Anwendung. Die Forschungsgebiete umfassen Ferrofluide als Kolloidale Modellsysteme mit konkurrierenden elektrostatischen und magnetischen Wechselwirkungen, rheologische Fragestellungen, Probleme der Dynamik und Strukturbildung komplexer Systeme, magnetische Eigenschaften, Phasenübergänge, magneto-hydrodynamische Effekte, etc. Es gibt ein DFG-Schwerpunktsprogramm zum Thema der Tagung, an dem die Veranstalter beteiligt sind. In der Anwendung erstreckt sich das Gebiet von Aktuatoren in der Mechanik über high-end-Lautsprecher und Drehdichtungen in den Laufwerken von Festplatten bis hin zu pharmazeutisch funktionalisierten magnetischen nanoskaligen Trägern in der Medizin zur gezielten Wirkstoffdeposition.

Die Tagung war geprägt durch diesen weiten Bogen von reiner Grundlagenforschung bis hin zu sehr konkreten Anwendungen und ferner durch eine überaus starke Interdisziplinarität: Ingenieure, Physiker, Chemiker, Pharmazeuten und Mediziner demonstrierten die Möglichkeiten, mit den kolloidalen Suspensionen magnetischer Nanopartikel vielfältige Eigenschaften in der Umgebung von belebter und unbelebter Materie mit Hilfe von Magnetfeldern gezielt zu steuern, zu verändern und zu analysieren.

Zur Eröffnung der Tagung begrüßte der Vizepräsident der Saarland-Universität, Prof. Dr. R. Hartmann, die Tagungsteilnehmer und erläuterte den Nano-Bio-Forschungsschwerpunkt der Universität mit dem Sonderforschungsbereich 277 "Grenzflächenbestimmte Materialien" als Flaggschiff, der neben anderen Nanomaterialien auch an magnetischen Nanopartikeln arbeitet. Auch das Saarbrücker "Institut für Neue Materialien" beschäftigt sich mit Ferrofluiden, so dass die 88. Bunsen-Diskussionstagung thematisch sehr gut zu Saarbrücken passt.

Prof. Dr. Rolf Hempelmann  
Universität des Saarlandes Physikalische Chemie Bau 9.2  
Im Stadtwald, D-66123 Saarbrücken  
Tel. 0681 / 302 - 47 50, Fax 0681 / 302 - 47 59  
hempelmann@mx.uni-saarland.de

An der Tagung nahmen 126 registrierte Teilnehmer, davon 12 Industrievertreter, und ca. 30 Universitätsangehörige teil. Das Programm setzte sich aus 5 eingeladenen Vorträgen international renommierter Wissenschaftler, 25 beigetragenen Vorträgen sowie 67 Postern zusammen. Die ausländischen Teilnehmer kamen aus den Ländern Belgien, Brasilien, Frankreich, Griechenland, Mexiko, Niederlande, Rumänien, Russland, Slowakien, Ungarn und USA. 12 Kollegen aus ehemaligen Ostblockländern konnte dank DFG-Unterstützung die Reise- und Aufenthaltskosten bezahlt sowie die Konferenzgebühr erlassen werden.

Die Konferenz widmete sich den folgenden großen Themenkomplexen:

- Synthese und Charakterisierung
- Physikalische Fragestellungen/Grundlagen
- Modellierung
- Technische Anwendungen
- Biomedizinische Aspekte und Anwendungen

Die Basis aller Ferrofluid-Forschung ist natürlich die Synthese, Thema der ersten Sitzung. Prof. Dr. H. Bönemann, jetzt in Karlsruhe, berichtete über sein neues Verfahren zur Herstellung von *Airstable Cobalt-, Iron-, and Iron/Cobalt nanocolloids and ferrofluids*, wobei die entsprechenden Nanopartikel größenselektiv durch Zersetzung niedervalenter Carbonyl-Komplexe in Gegenwart aluminiumorganischer Verbindungen entstehen. Die entsprechenden Ferrofluide weisen eine wesentlich höhere Sättigungsmagnetisierung als Magnetit-basierte Ferrofluide auf, allerdings ist ihre Langzeitstabilität im Hinblick auf Langzeitanwendungen nicht ganz unumstritten; für die Grundlagenforschung und deren Zeithorizont handelt es sich jedenfalls um hervorragende Materialien. Die zyklischen Wachstumsmethoden von Müller und Kollegen aus Jena erregten auch Aufmerksamkeit, denn mit ihnen lassen sich größere und enger verteilte Eisenoxid-Nanopartikel herstellen. Sehr interessant waren auch die *Monodisperse magnetic colloids with tunable dipolar interactions*, die Prof. Dr. A. P. Philipse aus Utrecht vorstellte; die Utrecht-Gruppe verfügt über eine Vielzahl nasschemischer Herstellungsverfahren, mit denen Form und Größe vieler verschiedener magnetischer Nanopartikel gezielt einstellbar sind.

Über *Magnetic colloids as model systems for condensed matter* berichtete Prof. Dr. P. Leiderer aus Konstanz in der Sitzung über physikalische Fragestellungen: Es lassen sich an magnetischen Kolloiden sehr grundlegende Fragen der Physik der kondensierten Materie studieren, denn die intrinsischen Längen- und Zeitskalen im Mikrometer und Millisekundenbereich sind ideal geeignet für Lichtstreuung und Videomikroskopie. Bemerkenswert war der Einsatz der Neutronenstreuung: Dr. A. Wiedenmann aus Berlin berichtete über Neutronenkleinwinkelstreuexperimente zur Aufklärung der Kern-Schale-Struktur vieler magnetischer Nanopartikel, Dr. G. Mériquet aus Paris stellte die ersten Neutronenspin-echo-Experimente an Ferrofluiden zur Aufklärung der Translationsdynamik vor.

Von den technischen Anwendungen sei hier nur der Einsatz magnetischer Nanopartikel in Bond-on-Command-Klebstoffsystemen erwähnt, bei denen man durch Einstrahlung von Mikrowellen den Aushärtvorgang auslösen kann; die Firma SusTech aus Darmstadt hat derartige Systeme für die schnelle Verklebung von Glasfaserverstärkten Kunststoffteilen entwickelt.

Große Fortschritte wurden in den letzten Jahren im Bereich Modellierung erzielt; dabei gilt ein besonderes Augenmerk der magnetfeldabhängigen Viskosität, die man über Vielteilchen-Simulationen und dynamische Molekularfeldtheorie laut Dr. P. Ilg und Kollegen aus Berlin mittlerweile recht gut versteht.

Die Rheologie spielt auch eine wichtige Rolle in lebenden Zellen, wie Prof. Dr. J. C. Bacri aus Paris in seinem Vortrag *Magnetic nano particles: a tool for microrheology in living cells* eindrucksvoll demonstrierte. Einen Überblick über medizinische Anwendungen magnetischer Nanopartikel gab Prof. Dr. U. Pison aus Berlin in seinem Vortrag *Iron particles for medical application*; während diagnostische Anwendung (NMR-Kontrastmittel) unumstritten sind, gibt es bei den therapeutischen Anwendungen Meinungsunterschiede unter den Experten: Prof. Pison ist skeptisch,

während Ärzte wie Dr. Jordan aus Berlin und Dr. Alexiou aus Erlangen ein großes Potential in den magnetischen Nanopartikeln sehen.

Die Qualität fast aller Beiträge ebenso wie die Diskussionen im Anschluss an die Vorträge wurde von den Tagungsteilnehmern als sehr hoch und anregend beschrieben. Es gab einen intensiven Gedankenaustausch an den Posterständen sowie während der Exkursion zur Saarschleife und beim Konferenz-Dinner.

Die Poster waren während der gesamten Tagung im Foyer des Hörsaalgebäudes präsentiert, wo sich auch die Kaffeetheke befand. Diese Kombination erwies sich als ausgesprochen diskussionsfördernd. Für die drei besten Poster wurde ein Preis vergeben. Die Jury bestand aus drei "Senior Scientists" aus dem Kreis der Konferenzteilnehmer. Diese Aktion wurde zu Beginn der Tagung angekündigt und erwies sich als voller Erfolg.

Die Beiträge der Workshop-Teilnehmer werden nach einem ordentlichen Begutachtungsverfahren in zwei Bänden der "Zeitschrift für Physikalische Chemie" Anfang 2006 veröffentlicht. Das Begutachtungsverfahren dazu läuft derzeit.

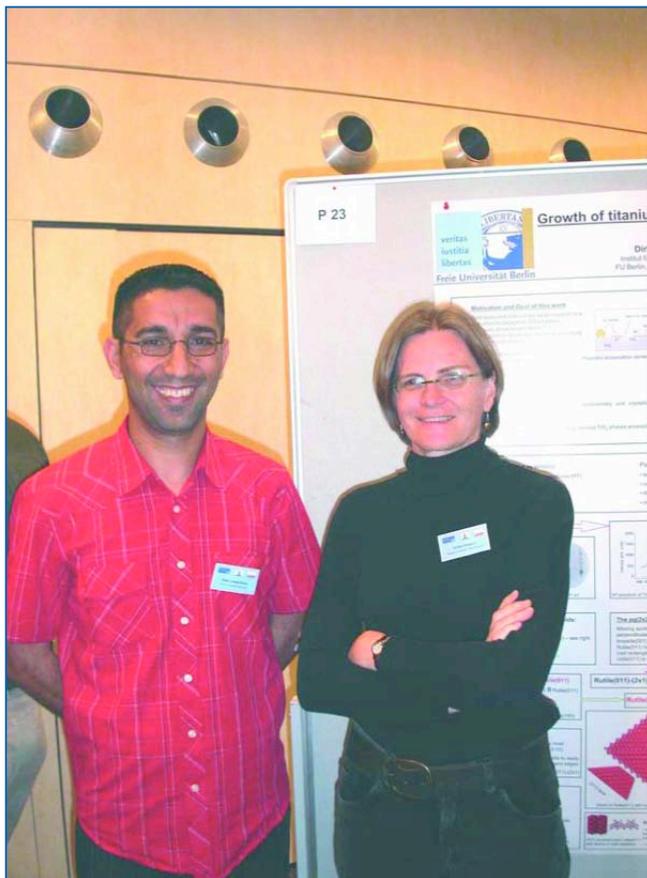


Die Tagungsteilnehmer im wissenschaftlichen Gedankenaustausch während der Exkursion zur Saarschleife

Christof Wöll und Katharina Al-Shamery

## 89th International Bunsen Discussion Meeting:

### Chemical processes at oxide surfaces: from experiment to theory in Meschede



Posterpräsentation: Nachwuchswissenschaftler Deler Langenberg (Ruhr-Universität Bochum) zusammen mit Frau Prof. Dr. Ulrike Diebold (Tulane University, New Orleans, Louisiana, USA)

Vom 15.06. bis 17.06.2005 fand im Welcome Hotel Hennesee Residenz in Meschede die Tagung "Chemical processes at oxide surfaces: from experiment to theory" statt.

Ziel der Tagung war es, den aktuellen Stand der Kenntnisse zu chemischen Prozessen an Oxidoberflächen zu diskutieren. Wegen ihrer Bedeutung für die heterogene Katalyse werden Oxide und die chemischen Prozesse, die auf diesen Oberflächen stattfinden, schon seit langer Zeit intensiv untersucht. Der thematisch im Überlappungsbereich von Physikalischer, Theoretischer und Anorganischer

Chemie angesiedelte Workshop bestätigte aber ganz klar, dass sich dieses Forschungsgebiet in jüngerer Zeit deutlich im Aufwind befindet und auch in verstärktem Maß wieder jüngere Wissenschaftler anzieht.

Die Tagung wurde organisiert als 89-tes Internationales Bunsen Discussion Meeting und wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 558 ("Metall-Substrat-Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse"), von der Deutschen Bunsengesellschaft und von Sponsoren aus der Industrie finanziell unterstützt.

#### TAGUNG MIT INTERNATIONALEM CHARAKTER

Die Tagung fand in den Tagungsräumlichkeiten des Welcome Hotels in Meschede statt und wurde vom Sprecher des Sonderforschungsbereichs SFB 558, Herrn Prof. Dr. Christof Wöll eröffnet. Wissenschaftler aus 21 Nationen waren angereist, um dieser internationalen Tagung beizuwohnen. Mehr als 100 Tagungsteilnehmer aus aller Welt gaben dem Event durch insgesamt 25 Vorträge, 31 Posterbeiträge und allgemeine Diskussionen wissenschaftliche Impulse. Aktuelle Themen aus den Bereichen heterogene Katalyse, Metalloxid-Oberflächen und Theoretische Chemie standen auf dem Programm. In den Tagungsbeiträgen wurde über neue experimentelle Ergebnisse insbesondere der Rastersondenmikroskopien und von spektroskopischen Methoden berichtet. Einen weiteren Schwerpunkt der Tagung nahmen die theoretische Beschreibung von Oxidoberflächen und auf diesen adsorbierte Moleküle ein. Mehrere Vorträge beschrieben die wesentlichen Fortschritte, die in den letzten Jahren vor allen Dingen durch Einsatz der DFT-Methode erzielt werden konnten. Ausgewählte Beiträge der Tagung werden in einem Sonderband der Fachzeitschrift PCCP (Physical Chemistry Chemical Physics) mit dem Titel "Chemical processes at oxide surfaces" zusammengefasst.

Besondere Beachtung fand ein Beitrag aus der Industrie. Im Vortrag von Prof. Dr. Bjerne Clausen, der Firma Topsøe Dänemark wurden aktuelle Daten zur Transmissionselektronenmikroskopie an Katalysatorpartikeln unter erhöhtem Druck präsentiert. Die dahinterstehenden Anstrengungen zeigen, dass es zumindest im Ausland möglich ist, auch innerhalb eines Industrieunternehmens Forschungsarbeiten durchzuführen, die international allerhöchste Aufmerksamkeit finden.

Ein weiteres Highlight der Tagung stellte der Vortrag von Prof. Georg Kresse aus Wien dar. In diesem Vortrag konnte gezeigt werden, dass mit modernen theoretischen Methoden sogar sehr komplizierte Systeme gerechnet werden können, die noch vor wenigen Jahren nicht theoretisch hätten behandelt werden können. Prof. Kresse stellte

Prof. Dr. Christof Wöll  
Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Physikalische Chemie I  
Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum  
Tel. 0234 / 32 - 2 55 29, Fax 0681 / 32 - 1 41 82  
woell@pc.ruhr-uni-bochum.de

Prof. Dr. Katharina Al-Shamery  
Universität Oldenburg, Fakultät V, Institut für Reine und Angewandte Chemie  
Postfach 25 03, D-26111 Oldenburg  
Tel. 0441 / 798 38 59, Fax 0441 / 798 28 09  
katharina.al.shamery@uni-oldenburg.de

jüngste Ergebnisse zu den Aluminium-Oxidschichten auf einer Nickel-Aluminium-Legierung vor, bei denen die Positionen aller über 200 Atome in einer Einheitszelle theoretisch exakt erfasst werden konnten. Die erzielten Ergebnisse befinden sich in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment.

Auch im Bereich der Spektroskopie gab es eine Reihe neuerer Erkenntnisse. Obwohl ZnO-Oberflächen schon seit vielen Jahren untersucht werden, wurden auf der Tagung die ersten Schwingungsspektren von adsorbiertem Wasser vorgestellt. Dieser Umstand spiegelt die Tatsache wider, dass die erheblichen, mit der Untersuchung von Oxidoberflächen in Zusammenhang stehenden experimentellen Probleme inzwischen beherrscht werden können.

Besonders erfreulich war die große Zahl jüngerer an der Tagung beteiligter Wissenschaftler.

Die Vorträge und Posterbeiträge der Tagung konzentrierten sich in erster Linie auf die Materialien ZnO und TiO<sub>2</sub>. Ein Ergebnis der Tagung ist ganz klar, dass mit den neuen Fortschritten in der theoretischen Beschreibung dieser Systeme nunmehr eine konsistente Beschreibung chemischer Prozesse an diesen Oberflächen stattfinden kann. Ein wirklich grundlegendes Verständnis katalytischer Prozesse zeichnet sich damit dann schon am Horizont ab.

Das Schlusswort sprach Frau Prof. Dr. Katharina Al-Shamery, die speziell den ausländischen Gästen für ihren Beitrag zu der schönen Bestandsaufnahme zum gegenwärtigen Verständnis der Wechselwirkung kleiner Moleküle mit Oxidoberflächen dankte.

## RUND UM DIE TAGUNG

Neben dem Hauptsponsor DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) und der Bunsen-Gesellschaft wurde die Veranstaltung auch noch von einigen namhaften Firmen unterstützt.

Ein Grillfest, eine gemeinsame Bootsfahrt auf dem Hennesee und ein Zauberkünstler gaben der Veranstaltung den nötigen "außerwissenschaftlichen" Rahmen, der jedoch auch noch Zeit genug bot, sich wissenschaftlich auszutauschen.

Die Veranstaltung fand bei den Teilnehmern - zahlreiche Briefe von Tagungsteilnehmern können dies belegen - eine sehr positive Resonanz.

Auch für die jüngeren Studenten, von denen einige mit einem Stipendium der Bunsen-Gesellschaft zur Tagung gereist waren, war die Tagung ein Erfolg. Den vielen Helferinnen und Helfern aus der Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum (insbesondere des Lehrstuhls für Physikalische Chemie I) sowie den Mitarbeitern des Welcome Hotels Hennesee Residenz danken wir sehr herzlich für ihren engagierten Einsatz.

Robin Haunschild, Sebastian Metz und Ralf Tonner

## 41. Symposium for Theoretical Chemistry

Das von der Arbeitsgemeinschaft Theoretische Chemie (AGTC) ausgerichtete 41. Symposium for Theoretical Chemistry (STC 2005) fand vom 5.9. - 7.9.2005 im Kongresszentrum in Innsbruck statt. Organisiert wurde es von Bernd Michael Rode und seinem Arbeitskreis. Die ursprünglich für den deutschsprachigen Raum konzipierte Veranstaltungsreihe hat sich seit der vor einigen Jahren beschlossenen Umstellung auf ausschließlich in englischer Sprache gehaltene Vorträge zu einer der wichtigsten Tagungen Europas auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie entwickelt, deren internationale Akzeptanz aus der Herkunft der rund 200 Teilnehmer aus 17 Ländern und vier Kontinenten deutlich wird.

Das diesjährige Symposium war schwerpunktmäßig dem Thema "Chemical Simulations from Small Molecular Clusters to Liquids and Biopolymers" gewidmet, doch waren auch Beiträge aus anderen Teilgebieten der Theoretischen Chemie willkommen. In der Tradition des STC liegend wurden die meisten der insgesamt 43 Vorträge von jüngeren Hochschullehrern und dem akademischen Nachwuchs gehalten, zu denen sich eine kleine Zahl von Plenarvorträgen etablierter Wissenschaftler gesellte. Hinzu kamen rund 120 Posterbeiträge, die in einem erfreulich offenräumigen und ansprechenden Rahmen in zwei Sitzungen zu intensiven Diskussionen anregten.

Aus der Vielzahl von Vorträgen, die ein sehr breites Themenspektrum von Molekulardynamik über Ab initio- / DFT-Methoden und problemorientierte Simulationen bis zur theoretischen Spektroskopie boten, seien einige exemplarisch aufgeführt. Zum Auftakt gab Wilfred van Gunsteren (Zürich) in einem Plenarvortrag einen Überblick über die Computersimulation biomolekularer Systeme. Zum gleichen Themengebiet referierte Gerhard Stock (Frankfurt) über die molekulardynamische Simulation lichtinduzierter Konformationsänderungen von Peptiden zur Realisierung molekularer Schalter.

Neues aus den Entwicklungsabteilungen von quantenchemischen Methoden wurde u. a. in Vorträgen von Philipp Furche (Karlsruhe) über TDDFT, Andreas Köhn (Aarhus) über Coupled-Cluster-Verfahren, Wim Klopper (Karlsruhe) über r12-Methoden und Johannes Neugebauer über die Berechnung von Lösemittleffekten mit DFT vorgestellt. Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Integralnäherungen für die Berechnung der Korrelationsenergie wurden von Christian Ochsenfeld (Tübingen) diskutiert. Über eine neue Methode zur Berechnung des Elektronentransports in molekularen Drähten berichtete Ulrich Kleinekathöfer (Chemnitz). Thomas Heine (Dresden) stellte eine Hybridmethode von DFT und tight-binding vor.

Robin Haunschild, Sebastian Metz, Ralf Tonner  
Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Strasse, 35032 Marburg  
rhaun@chemie.uni-marburg.de, metz@chemie.uni-marburg.de  
tonner@chemie.uni-marburg.de

Die problemorientierte Simulation im Rahmen der Medikamentenentwicklung wurde von Graham Richards (Oxford) präsentiert, der insbesondere die Adaption von in anderen Wissenschaftsgebieten erfolgreichen Methoden und Techniken ausführlich erläuterte. Dabei beeindruckte der erfolgreiche Einsatz von Grid-Computing mit Hilfe weltweit eingesammelter ungenutzter Rechenleistung aus über 3 Millionen PCs. Einen Einblick in die Stickstofffixierung in bioorganischen Modellsysteme wurde von Johannes Kästner (Clausthal-Zellerfeld) gegeben.

Über Berechnungen der Struktur von protonierten Wasserclustern berichtete Antony Fouqueau (Basel). Eine neue Variante der QM/MM-MD-Simulation von Ionen und Molekülen in Lösung stellte Thomas Hofer (Innsbruck) vor. Die Erkennung von DNA-Sequenzen in dynamischen Prozessen mit theoretischen Methoden war Gegenstand eines Vortrags von Klaus Liedl (Innsbruck).

Aus dem Bereich der theoretischen Spektroskopie wurde in Vorträgen von Michael Bühl (Mülheim) über Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen in wässriger Lösung und Wolfgang Eisfeld (München) über die theoretische Simulation schwingungsaufgelöster, elektronischer Spektren berichtet. Ulrich Sternberg (Karlsruhe) stellte eine Methode zur schnellen Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen für jeden Zeitschritt einer MD-Simulation vor. Die chemische Bindung in Metallen wurde in einem Vortrag von Ulrich Wedig (Stuttgart) diskutiert.

Ein Höhepunkt jeder STC seit dem Jahr 1999 ist die Verleihung des Hans-Hellman-Preises an einen jüngeren Wissenschaftler unter 40 Jahren, der noch keine feste Anstellung hat. Der diesjährige Hellmann-Preis wurde an Frank Neese (Mülheim) "für die Entwicklung und Anwendung quantenchemischer Methoden auf dem Gebiet der Bioorganischen Chemie, insbesondere für die magnetische Spektroskopie von Übergangsmetallverbindungen" verliehen. Die Würdigung vermerkt weiterhin: "Die wissenschaftlichen Arbeiten von Herrn Neese zeichnen sich durch außergewöhnliche Breite, hohes Niveau sowie große Originalität aus. Thematisch reichen sie von der Entwicklung neuer Methoden zur Berechnung spektroskopischer Parameter bis hin zu deren Anwendung auf die elektronische Struktur von Metallo-Enzymen. Herr Neese hat entscheidend dazu beigetragen, die Quantenchemie als wichtiges Forschungsinstrument in der bioorganischen Chemie zu etablieren". Im Anschluss an die Preisverleihung hielt Frank Neese einen Vortrag, der laut Satzung in deutscher Sprache gehalten werden muss.

Begleitend zum wissenschaftlichen Programm fand ein Empfang des Landes Tirol und der Stadt Innsbruck statt, der durch eine Rede der Oberbürgermeisterin Hilde Zach eröffnet wurde. Im anschließenden Konzertabend wurden zunächst klassische Stücke vom Klarinetten-

Quintett "Working Clarinets" neu interpretiert. Im zweiten Teil des Abends unterhielt Michael Tschuggnall von der Universität Innsbruck die Teilnehmer des Symposiums mit musikalischen Beiträgen aus der Popmusik Österreichs, die einen ungewöhnlichen und reizvollen Kontrast zum klassischen Teil bildeten.

Das STC wird an wechselnden Orten in zweijährigen Abständen in Deutschland und in jeweils vierjährigen Abständen in Österreich bzw.

der Schweiz veranstaltet. Das STC 2006 findet also turnusgemäß wieder in Deutschland statt. Es wird vom 3.9. - 6.9.06 in Erkner bei Berlin von Joachim Sauer (Berlin) unter dem Thema "Quantum Chemistry: Methods and Applications" organisiert. Die hierfür bereits eingeladenen Vortragenden lassen auf ein weiteres hochkarätiges Symposium hoffen.



**Verleihung des Hans-Hellman-Preises durch den Vorsitzenden der AGTC Wolfgang Domcke an den Preisträger Frank Neese.**

Am 27. September 2005 verstarb im 79. Lebensjahr

# Dr. Karl Schuhmann



Mit Karl Schuhmann verliert die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie einen ihrer bedeutenden Ersten Vorsitzenden. Karl Schuhmann war Physikochemiker und ein herausragender Vertreter der Industrie im Vorstand Bunsenerer Gesellschaft. Von der BASF aus in Ludwigshafen ging Karl Schuhmann nach Wesseling zu den Rheinischen Olefinwerken und wurde später Mitglied des Vorstandes der Wintershall. Schließlich war er Leiter des Bereichs Grundchemikalien in der BASF in Ludwigshafen.

1989 und 1990 war Karl Schuhmann Erster Vorsitzender der Bunsen-Gesellschaft. In dieser Zeit der Wende hat er sich in seiner herzlichen und menschlichen Art um die Lösung einer Reihe von Problemen besonders verdient gemacht. Die Bunsen-Gesellschaft gedenkt seiner in großer Dankbarkeit.

Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie  
Michael Dröscher

## EHRUNGEN UND AUSZEICHNUNGEN

Professor Dr. Heinz Dieter Rudolph wurde mit dem "International Barbara Mez-Starck-Prize 2005" der Dr. Barbara Mez-Starck Foundation (Freiburg) für "outstanding contributions in the field of structural chemistry" ausgezeichnet.

## BERUFUNG

Herr Priv.-Doz. Dr. Bernhard Roling, Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster, hat einen Ruf auf eine W2-Professur für Physikalische Chemie an der Universität Marburg angenommen.

## GEBURTSTAGE IM NOVEMBER 2005

Rudolf **Friedemann**, Dr., Halle,  
60. Geburtstag am 28.11.

Frank **Willig**, Prof. Dr., Berlin,  
65. Geburtstag am 07.11.

Josef Franz **Holzwarth**, Prof. Dr., Berlin,  
65. Geburtstag am 22.11.

Peter **Hugo**, Prof. Dr., Berlin,  
75. Geburtstag am 01.11.

Wolfgang **Swodenk**, Prof. Dr., Odenthal,  
75. Geburtstag am 18.11.

## GEBURTSTAGE IM DEZEMBER 2005

Joachim **Reinhold**, Prof. Dr., Leipzig,  
65. Geburtstag am 02.12.

Horst **Kresse**, Prof. Dr., Halle,  
65. Geburtstag am 21.12. (AG)

Karl **Heinzinger**, Dr., Mainz,  
75. Geburtstag am 25.12.

## VERSTORBEN

Dr. Karl Schuhmann,  
Kleiner Mönch 17,  
69198 Schriesheim,  
Erster Vorsitzender der  
Bunsen-Gesellschaft  
von 1989-1990,  
verstorben am 27.09.2005  
im Alter von 79 Jahren

Prof. Dr. Josef Herrmann  
Wilhelm-Wolff-Str. 29,  
13156 Berlin,  
verstorben am 10.09.2005  
im Alter von 92 Jahren

## NEUANMELDUNGEN ZUR MITGLIEDSCHAFT

Nr. 78622 Dr. Johannes Neugebauer,  
Vrije Universiteit Amsterdam,  
De Boelelaan 1083,  
1081 HV Amsterdam  
(durch H. Behret)

Nr. 78623 Dr. Robert Berger,  
Berger Str. 55,  
60316 Frankfurt (AGTC)

Nr. 78624 Eva Mutoro,  
Justus-Liebig-Universität  
Gießen, Physikalisch  
Chemisches Institut,  
Heinrich-Buff-Ring 58,  
35392 Gießen  
(durch J. Janek)

Nr. 78625 Dominik Munz,  
Alaunstr. 75,  
01099 Dresden  
(durch Th. Wolff)

Nr. 78626 Nina Schwalb,  
Christian-Albrechts-  
Universität zu Kiel,  
Ludewig-Meyn-Str. 8,  
24118 Kiel  
(durch F. Temps)

Nr. 78627 Dr. Rainer Koch,  
Carl von Ossietzky  
Universität Oldenburg,  
Institut für Reine und  
Angewandte Chemie,  
Carl-von-Ossietzky-Str. 9-11,  
26129 Oldenburg (AGTC)

## VERANSTALTUNGEN/EVENS TAGUNGEN DER DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT

### Bunsentagung 2006

25. - 27. Mai, Erlangen/Nürnberg

Thema: "**Heterogene Katalyse:**

**Brücke zwischen Ideal- und Realsystemen"**

*Wissenschaftliche Vorbereitung:*

R. Imbuhl (Hannover), J. Behm (Ulm),

R. Schlögl (Berlin)

*Organisatorische Vorbereitung:*

H. P. Steinrück, U. Nickel (Erlangen)

### Bunsentagung 2007

17. - 19. Mai, Graz

Thema: "**Neuartige Kohlenstoffstrukturen"**

*Wissenschaftliche Vorbereitung:*

M. Kappes (Karlsruhe), W. Krättschmer

(Heidelberg), R. Schlögl (Berlin)

*Organisatorische Vorbereitung:*

G. Gramp (Graz)

### Bunsentagung 2008

01. - 03. Mai, Saarbrücken

*Organisatorische Vorbereitung:*

R. Hempelmann (Saarbrücken)

### Allgemeine Informationen

zu den Bunsentagungen:

Geschäftsstelle der Deutschen

Bunsen-Gesellschaft

### International Bunsen

#### Discussion Meeting

#### "Exploring THz Spectroscopy :

#### From Technology to Applications"

März 2007,

Physikzentrum Bad Honnef

Scientific Organization:

Martina Havenith (Bochum),

Ch. A. Schmuttmaier (Yale),

D. Leitner (Reno)

*Information:* [www.pbh.de](http://www.pbh.de)

### Bunsen-Kolloquium

#### "Controlling protein adsorption at materials surfaces"

6./7. März 2006,

Universität Bayreuth

*Organisation:* Matthias Ballauff

(Bayreuth), Claus Czeslik (Dortmund)

*Information:*

<http://pci.chemie.unidortmund.de/~bunsen>

### Bunsen-Kolloquium "Physikalische Chemie in Ionischen Flüssigkeiten"

23./24. März 2006,  
TU-Clausthal

Organisation: Frank Endres (Clausthal)

Information: E-Mail:

frank.endres@tu-clausthal.de;

www.imet.tu-clausthal.de/bunsen92

### Arbeitsgemeinschaft Theoretische Chemie (AGTC)

#### 42. Symposium für Theoretische Chemie

Thema: Quantum Chemistry:  
Methods and Applications"

3.-7. September 2006,

Bildungszentrum Erkner bei Berlin

Organisation: Joachim Sauer (Berlin)

Information:

sek.qc@chemie.hu-berlin.de

### Deutsche Flüssigkristall-Gesellschaft (DFKG)

34. Arbeitstagung

29.-31.03.2006,

Universität Freiburg

Information:

http://www.LiquidCrystals.de

### Deutsche Flüssigkristall-Gesellschaft (DFKG)

35. Arbeitstagung

2007, Universität Bayreuth

### 1st European Chemistry Congress

unter Mitwirkung der Deutschen

Bunsen-Gesellschaft für

Physikalische Chemie (DBG)

27.-31. August 2006, Budapest,

Ungarn

Information: Email:

host@fecsbudapest.2006.hu

## WEITERE VERSAMMLUNGEN UND VERANSTALTUNGEN

### ANKÜNDIGUNG

#### Wilhelm-Jost- Gedächtnisvorlesung 2004

der Akademie der Wissenschaften  
zu Göttingen und der Deutschen  
Bunsengesellschaft für Physikalische  
Chemie

verliehen an:

#### Prof. Martin Quack

ETH Zürich

Laboratorium für

Physikalische Chemie

ETH Hönggerberg, HCI

Wolfgang-Pauli-Strasse 10

CH-8093 Zürich,

Schweiz

www.ir.ethz.ch

#### VORTRAGSTERMINE UND -THEMEN

1. Montag, 30. Januar 2006,  
Berliner Universitäten (GDCh)  
"Molekülspektroskopie und  
Kinetische Primärprozesse  
Zwischen Yoctosekunden und  
Jahrhunderten"
2. Dienstag, 2. Mai 2006,  
Universität München (Münchner  
Chemische Gesellschaft und GDCh)  
"Von Wilhelm Josts Beiträgen zur  
Kinetik bis zu Neuen Intramolekularen  
Primärprozessen und einer Hypo-  
thetischen Molekularpsychologie"

## VERSCHIEDENES

### Fondation de la Maison de la Chimie

Der Preis "Fondation de la Maison  
de la Chimie" wird zum neunten Mal  
im Jahre 2006 verliehen. Sein Betrag  
ist auf 30.000 Euro festgelegt worden.

Weitere Informationen auf der Home-  
page: [www.maisondelachimie.asso.fr](http://www.maisondelachimie.asso.fr)

Die Bewerbungsunterlagen sind bis  
zum

15. November 2005

vorzugsweise per elektronischer Post  
einzureichen an:

[presidence@maisondelachimie.com](mailto:presidence@maisondelachimie.com).

### PCCP

Bezugspreise 2006:

DBG Personal Members: £216.00

DBG Corporate Members: £1165.00

Bezugsadresse:

RSC Distribution Services

c/o Portland Customer Services

Commerce Way

Colchester

CO2 8HP, U.K.

Tel: +44 (0) 1206 226050,

Fax: +44 (0) 1206 226055,

Email: [sales@rscdistribution.org](mailto:sales@rscdistribution.org)

### 15. Dezember 2005

ist der Termin zum Einreichen  
Ihrer Beiträge zur

### Bunsentagung in Erlangen 25. bis 27. Mai 2006

Information unter

[www.bunsen.de](http://www.bunsen.de)

oder unmittelbar unter

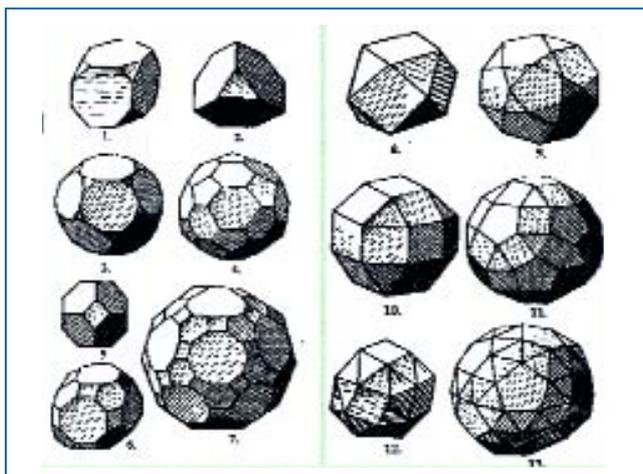
<http://www.bunsentagung.uni-erlangen.de>

Renieh Dlomsrev

## Fußball, alte Griechen, Op-Art und Davidstern

Fußball: Der klassische Fußball hat(te) eine lederne Außenhaut und eine Gummiblase. Unser legendärer Fußballlehrer Sepp Herberger wusste es genau: "Der Ball ist rund und jedes Spiel hat zwei Halbzeiten." Aber wie rund muß der Ball eigentlich sein?

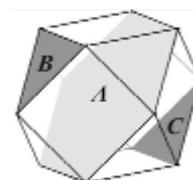
Darüber haben schon die alten Griechen philosophiert. Euklid (um 300 v.Chr.) kannte die später nach ihm benannten *Euklidischen Körper* (reguläre konvexe Polyeder). Platon (427-347 v.Chr.) hat die *Platonischen Körper*, von denen es genau fünf gibt, in seine Philosophie aufgenommen. Das *Hexaeder* steht für Erde, das *Oktaeder* für Luft usw.



**Fig. 1**  
Abbildungen der Archimedischen Körper aus Kleplers Buch *Harmonice Mundi*

Johannes Kepler (1571-1630), ein deutscher Astronom, hat zur Beschreibung von Himmelsbeobachtungen die *Platonischen* und die *Archimedischen Körper* betrachtet. In seinem Buch über die *Harmonie der Welt (Harmonice Mundi)* erkennen wir als Nr. 4 (bei uns in Fig. 1 als Nr. 4) den Fußball wieder. Er besteht aus gleichseitigen Fünf- und Sechsecken und ist ziemlich rund. Es gibt vermutlich rundere unter den Archimedischen Körpern, aber deren Herstellung ist mit mehr Aufwand verbunden. Unter dem Namen *Tango Barcelona* hat vor Jahren eine Sportartikelfirma, deren Namen hier nicht genannt sei, einen kunstledernen FIFA-Fußball von offiziellem Design, Größe und Gewicht vertrieben, der unserer Nr. 4 in Fig. 1 sehr ähnlich ist. Die Regeln mögen aus England kommen, den Ball kannten schon die alten Griechen.

Prof. Dr. Renieh Dlomsrev  
RWTH Aachen Physikalische Chemie II  
Templergraben 59, 52056 Aachen  
Tel. 0241 / 80 47 41, Fax 0241 / 88 88 327

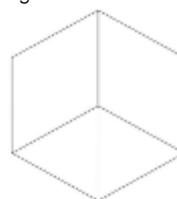


**Fig. 2**

In der Fig. 2 ist das Kuboktaeder, welches von Kepler (Fig. 1) die Nr. 8 bekommen hat, wiedergegeben. Es besteht aus gleichseitigen Dreiecken und Quadraten gleicher Kantenlänge  $a$ , und hat für Chemiker bei der Stapelung von Kugeln (Atomen bzw. Molekülen) zu Ebenen eine besondere Bedeutung.

In der Fig. 2 ist die ...ABCABCA... Stapelung gezeigt, die auf kubisch flächenzentrierte Kristalle führt, wie man sie z.B. in normalem Kochsalz (NaCl) findet. Vertauscht man die *B-* und die *C-Ebene*, so erhält man einen sog. Zwillingskristall. Die mittlere Ebene, *A*, zeigt die hexagonale (6-zählige) Symmetrie des Systems. Eine Kugel in der Mitte ist von 12 Kugeln, alle mit dem gleichen Abstand  $a$ , umgeben. Neben der kubischen gibt es die hexagonale Stapelmöglichkeit. Sie ist durch die Ebenenfolge ...ABABA... bzw. durch ...ACACA... oder durch ...BCBCB... charakterisiert. Beide Strukturen, besitzen die gleiche Zahl nächster Nachbarn und damit die gleiche (Partikel-) Dichte.

Das Hexagon spielt offensichtlich bei kubischen Systemen, die 2- und 3-zählige Drehachsen ( $2 \times 3 = 3 \times 2 = 6$ ) besitzen, eine besondere Rolle. Mit drei Rauten lässt sich ein Würfel darstellen. Allerdings bleibt unklar, welcher der beiden Zwillinge gemeint ist. Blicken wir auf die Ecke des Würfels (Zwilling 1, Spitzdach) oder in den Würfel hinein (Zwilling 2, Flachdach)? Als Hilfe ist die Fig. 3 gedacht.



**Fig. 3**

Die Mehrdeutigkeit kommt daher, dass man ein an sich dreidimensionales Gebilde ohne zusätzliche Information zweidimensional darstellt. Die zusätzliche Hilfe kann von einem Stereobild gewährt werden. Bei der Fig. 4 handelt es sich nicht um ein Stereobild. Man sieht links den Zwilling 1, ganz rechts den Zwilling 2. Die Zwillinge sind durch eine 180° Drehung um die Richtung  $[1,1,1]$  miteinander in Beziehung. In der Mitte von Fig. 4 ist die Überlagerung der beiden Zwillinge (nach H. Bärmighausen, Karlsruhe) gezeigt, die man in der anorganischen Chemie z.B. von den Fluoritkristallen kennt.



**Fig. 4**

Die Mehrdeutigkeit wurde von den Graphikern und Malern Escher (1898-1972) und Vasarely (1908-1997) ausgenutzt, um raffinierte Bilder zu malen. Die Farben -blau-weiß-rot- in Fig. 4 stehen für Escher (niederländisch) bzw. Vasarely (französisch). In Deutschland ist Vasarely unter Naturwissenschaftlern weniger bekannt. Vasarely hat unzählige Bilder gemalt, die auf das Hexagon zurückgehen. Er gilt als Mitbegründer der *Optical*-Art und hat in Südfrankreich (Aix en Provence) ein Museum gegründet, bei dem die hexagonale Form unverkennbar ist. Die Fig.5 zeigt ein typisches Bild, *Composition 18*, von Vasarely.

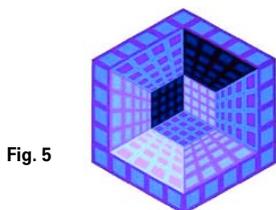


Fig. 5



Mercedes-Benz



Fig. 6



MITSUBISHI MOTORS

Fig. 6

Obwohl eine deutsche Automobilmarke und ein japanischer Weltkonzern die 3-zählige Symmetrie des Hexagons zum Firmensymbol erklärt haben, ist der sog. Davidstern (Fig. 6)



Fig. 7

am bekanntesten wohl durch die Nationalflagge des Staates Israel (zwei blaue Dreiecke auf weißem Grund, (Fig. 7)) geworden.

In der Fig. 8 ist ein Muster gezeigt, welches von einem ägyptischen Schmuckkästchen aus Safarga am Roten Meer stammt. Es hat große Ähnlichkeit mit dem in Fig. 6 gezeigten Davidstern und zeigt, dass diese geometrischen Strukturen als Ornamente schon früher benutzt wurden.



Fig. 8

## Inhalt Heft 10 (2004)

|   |      |
|---|------|
| Markus Drescher<br><i>Time-Resolved ESCA:<br/>a Novel Probe for Chemical Dynamics</i>   | 1147 |
| Amalendu Pal, Suresh Kumar<br><i>Apparent Molar Volumes and Adiabatic<br/>Compressibilities of Some Amino Acids in<br/>Aqueous Sucrose Solutions at 298.15 K</i>  | 1169 |
| Yoshimi Sueishi, Masamichi Kasahara,<br>Kayo Okawa, Shunzo Yamamoto<br><i>Electron Spin Resonance Studies of Kinetic Effects<br/>of Substituent and Crown Ether on Intramolecular<br/>Sodium Cation Exchange in 2,5-Di-Tert-Amyl- and<br/>2,5-Di-Tert-Butyl-1,4-Benzoquinone Radical Anions</i> | 1187 |
| M. S. A. El-Kader, S. M. El-Sheikh, M. Omran<br><i>Contributions of Multipolar Polarizabilities to the<br/>Isotropic and Anisotropic Light Scattering Induced<br/>by Molecular Interactions in Gaseous Sulfur Hexafluoride</i>  | 1197 |
| F. Šimko, I. Proks, V. Danek, M. Boča, M. Chrenková<br><i>The Dissolution of FeO and FeF<sub>3</sub> in Cryolite</i>  | 1213 |

### IMPRESSUM

#### Bunsen-Magazin

Heft 6 Jahrgang 7

Herausgeber:

Vorstand der Deutschen  
Bunsen-Gesellschaft  
Michael Dröscher  
Klaus Funke  
Wolfgang Grünbein

Schriftleiter:

Peter C. Schmidt  
Institut für Physikalische Chemie  
Technische Universität Darmstadt  
Petersenstr. 20  
D-64287 Darmstadt  
Tel.: 06151/16 27 07  
Fax: 06151/16 60 15  
E-Mail:  
bunsen@pc.chemie.tu-darmstadt.de

Geschäftsführer der Deutschen  
Bunsen-Gesellschaft:

Dr. Heinz Behret  
Varrentrappstr. 40-42  
D-60486 Frankfurt  
Tel.: 069/7 91 72 01  
Fax: 069/7 91 74 50  
E-Mail: h.behret@bunsen.de  
Internet: <http://www.bunsen.de>

Technische Herstellung:

VMK-Druckerei GmbH  
Faberstraße 17  
D-67590 Monsheim  
Tel.: 06243/909-110  
Fax: 06243/909-100  
E-Mail: [info@vmk-druckerei.de](mailto:info@vmk-druckerei.de)



## Die GDCh-Jahrestagung findet eine Struktur

**Unter der thematischen Vorgabe "Chemie schafft neue Strukturen" haben sich Mitte September die GDCh-Mitglieder zu ihrer Jahrestagung getroffen.**

Als "großen Erfolg" bezeichnet GDCh-Präsident Henning Hopf die Jahrestagung, die im September in Düsseldorf stattfand, weil "das wissenschaftliche Programm exzellent und weil sie hervorragend organisiert war. Viele Firmen mit Repräsentanten und Ständen waren vor Ort und es gab eine gute Mischung aus Jung und Alt." Das beobachtete auch der designierte GDCh-Präsident Dieter Jahn. Ihm hat besonders gefallen, "dass ich viele Jungchemiker auf der Tagung getroffen habe und dass sie eine aktive Rolle bei der Tagung gespielt haben." Die neue Struktur der Jahrestagung sieht neben konkurrenzlosen Plenar- und Abendvorträgen nur wenige parallele Vortragsreihen vor. In diesem Rahmen fand sich ausreichend Platz für die GDCh-Mitgliederversammlung und für über zehn Preisverleihungen an über fünfzehn Preisträger. Gabor Naray-Szabo konnte als Präsident der Euchems für das nächste Jahr zum 1. Europäischen Chemiker-Kongress nach Budapest einladen. Er stellte auch ein Programm und einen Aufgabenkatalog vor, welche die Chemie in Europa besser verankern sollen.

Ebenfalls europäisch war am Mittwoch Vormittag ein Podiumsgespräch zur Chemikaliensicherheit in Deutschland und Europa. Am Nachmittag präsentierten Vertreter des Wissenschaftsrats in einer Diskussionsveranstaltung die Pilotstudie zum Wissenschaftsrating. Das Rating berücksichtigt sowohl universitäre als auch außeruniversitäre Forschung; Sorge bereitete dem Auditorium, dass in der Pilotstudie die Lehre bislang nicht berücksichtigt wird.

Bereits am Sonntag kamen die Jüngsten zur Vorlesung für Kinder "Dem Täter auf der Spur - mit der Chemie auf Verbrecherjagd" mit Petra Mischnick und Claudia Felser. Auch zur Eröffnungsveranstaltung mit dem Vortrag Sir Harold Krotos am Abend füllte sich - wie immer bei den Plenarvorträgen der folgenden Tage - der Hörsaal.

### Zusammenarbeit der GDCh-Strukturen

Fast alle GDCh-Fachgruppen beteiligten sich mit Symposien an der Veranstaltung, wobei oft mehrere kooperierten, etwa die Fachgruppen Analytische Chemie, Umweltchemie und Ökotoxikologie, Waschmittelchemie und die Wasserchemische Gesellschaft mit dem Thema "Wirkstoffe in der aquatischen Umwelt" oder die Fachgruppe Medizinische Chemie mit der Liebig-Vereinigung für Organische Chemie zur organischen Synthese und ihrem Einfluss auf die Wirkstoffentwicklung. Einige Fachgruppen hatten im Rahmen der Veranstaltung ihre Jahrestagungen organisiert, etwa die Fachgruppen Angewandte Elektrochemie oder Nuklearchemie.

In den einzelnen Symposien standen nicht nur Vorträge auf dem Programm, sondern auch Podiumsdiskussionen. Das Jungchemikerforum, die Junganalytiker und Jungen Lebensmittelchemiker diskutierten mit Redakteur Jan-Martin Wierda vom Ressort "Chancen" der Zeit und Peter Greisler vom Bundesministerium für Bildung und Forschung die neuen Strukturen im Chemiestudium. Hier widersprach Oliver Schmitz, Wuppertal, der landläufigen Auffassung, dass ein Bachelor in Chemie schlechter qualifiziert sei als ein Chemielaborant.

Zur Diskussionsveranstaltung des Jungchemikerforums (JCF) und des Arbeitskreises Chancengleichheit in der Chemie über die Balance



**Voller Hörsaal bereits zum Auftakt der Tagung: Vorlesung für Kinder mit Petra Mischnick und Claudia Felser. (GDCh-Foto: Flörke)**

zwischen Karriere und Privatleben sowie die Schwierigkeiten von Doppelkarrieren fand sich kein Betroffener aus der Industrie bereit, auf dem Podium Rede und Antwort zu stehen. Stattdessen diskutierten die Zuhörer mit: Dieter Jahn von der BASF betonte, dass das Unternehmen den geringen Anteil von Frauen in Führungspositionen als Mangel erkannt habe und gegensteuern wolle. Er tat sich aber schwer, zu prognostizieren, wie das Unternehmen es schaffen werde, mehr Frauen mit Kindern in solche Positionen zu bringen.

### In den Pausen und am Abend

Die 47 Firmen in der Ausstellung profitierten von ihrem Standort zwischen den Hörsälen: Tagungsteilnehmer, die in den Pausen die Vortragsräume verließen oder von einem zum anderen Symposium wechselten, passierten die Stände der Analysengerätehersteller, Chemieunternehmen, Unternehmensberatungen und Verlage.

Wer bis zum Abend noch nicht genug Chemie bekommen hatte, konnte sich am Montag in Wolfgang Kläuis Experimentalvortrag von Eis und Blitz überraschen lassen oder im öffentlichen Abendvortrag bei Rolf Michel etwas über Radioaktivität lernen. Am Dienstag Abend bestand dann Gelegenheit, während des vom JCF organisierten Gesellschafts-abends Gespräche zu vertiefen, per Tombola sein Glück zu versuchen oder der Aufforderung zum Tanz zu folgen. In diesem Rahmen gab es auch die Posterprämierung und die Vorstellung der japanischen Jungforscher, die in Düsseldorf einen Besuch einer deutschen Gruppe vom Frühjahr [Nachr. Chem. 2005, 53, 953] erwiderten. Insgesamt herrschte, wie Henning Hopf feststellt "eine ausgesprochen beflügelnde Stimmung." Hopf machte "ein großes Kompliment den Düsseldorfern Kollegen, der GDCh-Veranstaltungsabteilung und den zahllosen Helfern."

*Frauke Zbikowski, Ernst Guggolz*

Bilder von der Jahrestagung stehen unter  
[www.gdch.de/vas/tagungen/tg/5560/bilder.htm](http://www.gdch.de/vas/tagungen/tg/5560/bilder.htm)





## ALBERT-LUDWIGS- UNIVERSITÄT FREIBURG

An der Fakultät für Chemie, Pharmazie und  
Geowissenschaften ist zum Wintersemester 2006/2007 eine

### W3-Professur für Physikalische Chemie (Nachfolge Prof. G. Kothe)

zu besetzen.

Die Professur vertritt das Fach Physikalische Chemie in  
Lehre und Forschung. Erwünscht sind Bewerbungen von  
Kandidatinnen/Kandidaten, die durch Forschungen auf einem  
aktuellen Gebiet der Molekülspektroskopie ausgewiesen sind.  
Entsprechend dem Umfeld an der Universität Freiburg wird  
ein Forschungsschwerpunkt mit materialwissenschaftlichen  
oder biologisch relevanten Bezügen bevorzugt.  
Auf die grundsätzliche Befristung eines Dienstverhältnisses  
im Falle der ersten Berufung in ein Professorenamt wird  
hingewiesen. Die Universität strebt eine Erhöhung des  
Anteils der Frauen in Forschung und Lehre an und bittet  
deshalb qualifizierte Wissenschaftlerinnen nachdrücklich um  
ihre Bewerbung.  
Schwerbehinderte werden bei gleicher Eignung bevorzugt  
eingestellt.

**Bewerbungsfrist ist der 5. Januar 2006**

Bewerbungen mit den üblichen Unterlagen sind zu richten an  
den Dekan der Fakultät für Chemie, Pharmazie und  
Geowissenschaften, Hebelstr. 27, 70104 Freiburg im  
Breisgau.



**Universität Karlsruhe (TH)**  
Forschungsuniversität • gegründet 1825

The DFG-Research Center for Functional Nanostructures (CFN) in  
Karlsruhe invites applications for the position of

### Head of the Young Scientist Group "Computational Chemistry"

The position is available beginning 1<sup>st</sup> of April 2006. The Young Scientist  
Group will be funded at least until 30<sup>th</sup> of June 2009, with the possibility for  
extension up to a maximum duration of 5 years.

The Young Scientist Group is intended to strengthen the CFN ([www.cfn.uni-karlsruhe.de](http://www.cfn.uni-karlsruhe.de)) in the field of theoretical chemistry and is expected to participate  
in interdisciplinary research projects within the research area "Molecular  
Nanostructures". Research groups from inorganic, organic and physical  
chemistry as well as from experimental and theoretical condensed matter  
physics collaborate in this research area. Possible research topics of the  
Young Scientist Group are the theoretical treatment of structural, electronic,  
optical and magnetic properties of molecular nanostructures, their thermal  
and dynamic behavior, or the interaction of molecules with nanostructured  
surfaces.

The applicant is expected to be an outstanding young researcher in one or  
more fields of theoretical chemistry related to the above research area.  
Further competence should be clear from publications in established  
international scientific journals, and he/she should have held a doctorate for  
not more than 5 years.

Universität Karlsruhe (TH) aims to increase the representation of women  
among the university staff and therefore explicitly encourages applications  
from female scientists. Universität Karlsruhe (TH) is an equal opportunity  
employer and will give preference to disabled candidates having the same  
qualifications as their competitors.

Applications including a short project outline, CV, diplomas, a list of  
publications and copies of the five most important publications are to be  
submitted not later than 30<sup>th</sup> of November 2005 to the CFN coordinator,  
Universität Karlsruhe (TH), Prof. Dr. M. Wegener, Institut für Angewandte  
Physik, Wolfgang-Göppert-Strasse 1, D-76131 Karlsruhe, Germany.

# ANKA

*Synchrotronlicht –  
Vom fernen Infrarot  
bis zur Röntgenstrahlung*

## **Ausschreibung von Strahlzeit/ Call for Proposals**

- Chemische Spurenanalytik
- Speziation von Aktiniden
- Physikalische Materialdiagnostik
- Strukturbestimmung
- Mikroskopie
- Herstellung von Mikrostrukturen

### **Methoden**

- **Röntgenstrahlung:** Absorptionsspektroskopie, Mikrofluoreszenzanalyse, Topographie, Pulver- und Einkristalldiffraktion, Lithographie
- **Weiche Röntgenstrahlung:** Mikroskopie, Photoelektronenspektroskopie, Absorptionsspektroskopie
- **Infrarotstrahlung:** Spektroskopie, Mikroskopie, Ellipsometrie

**Einsendeschluss: 03.01.2006**

**Beantragung: [www.fzk.de/anka](http://www.fzk.de/anka)**

**ANKA User Office: +49 (0)7247 82 6188**

**Mitglied im Förderprogramm der Europäischen Union**



Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
in der Helmholtz-Gemeinschaft  
Postfach 36 40  
76021 Karlsruhe