

August Horstmann (1842-1929): Eine große Übergangsfigur in der Geschichte der Physikalischen Chemie*

Dr. Alexander Kipnis, Am Aubuckel 80/55, 68259 Mannheim

"Die allgemeine Wissenschaft wird nicht vergessen, daß die Verbindung der Thermodynamik mit der Chemie zuerst erfolgreich und allgemein von HORSTMANN ausgeführt worden ist."
Wilhelm Ostwald

August Horstmann, ein Pionier der klassischen physikalischen Chemie und der Begründer der chemischen Thermodynamik, stellt eine bedeutende und interessante Figur in der Geschichte der Chemie dar. Leider ist sein Name fast vergessen, und diese Abhandlung hat zum Ziel, die wirkliche Stellung Horstmans in der Entwicklung der Naturwissenschaft zu zeigen.

Nach kurzer Beschreibung von Horstmans Biographie folgt ein allgemeiner Überblick über die Grundlinien seiner wissenschaftlichen Tätigkeit und dann eine kurzgefaßte Darstellung seiner Beiträge zur physikalischen Chemie, nämlich: Chemische Thermodynamik; Zustandsgleichung, Massenwirkungsgesetz und Lösungen; Katalyse, Reaktionsfähigkeit und Phasenbildung. Zum Schluß soll der besondere Platz Horstmans in der Geschichte der physikalischen Chemie hervorgehoben werden.

Diesem Artikel liegen alle zugänglichen Materialien über Horstmann zugrunde, die als ein Buch "August Horstmann und die physikalische Chemie" behandelt sind. Die Bibliographie ist hier auf eine Liste der wichtigsten Publikationen Horstmans (1-27) beschränkt, die für diese Darstellung nötig sind. Die Quellen der zusätzlichen wörtlichen Zitate sind natürlich auch angegeben. Da ein ausführlicher Nekrolog auf Horstmann (28) existiert, sind viele interessante Einzelheiten, die dort schon publiziert worden sind, hier ausgelassen.

Das Leben

August Friedrich Horstmann wurde als erster Sohn des Mannheimer Kaufmanns Georg Horstmann in der Nacht zum Montag, den 21. November 1842 geboren. Da seine Mutter ihrem Erstling das Glück des Sonntagskindes hold

* Herrn Otto Horstmann zum Gedächtnis

sein lassen wollte, wurde der Geburtstag auf den 20. November gelegt. Dieses Datum wird überall genannt, mit Ausnahme der Mannheimer Familienstandsbogen.

Dieser Grenzbereich zwischen dem Glück des Sonntagskindes und der Banalität der Montagsgeburt hat vielleicht dem ganzen Horstmannschen Schicksal seinen Stempel aufgedrückt. Einerseits konnte er sich dank des Vermögens der Eltern mit seiner Wissenschaft beschäftigen, ohne sich um das tägliche Brot viel sorgen zu müssen. Zudem hatte er das Glück, bei großen Lehrern die Wissenschaft zu erlernen und den Vorteil, in Zeiten, die für die Naturwissenschaften, besonders für die Chemie, günstig waren, tätig zu sein. Andererseits wurde sein Leben schwer beeinträchtigt durch die Tatsache, daß er "äußerst kurzsichtig", wie in einem Schuldokument festgehalten, geboren war und die schwachen Augen zunehmend seine Leistungsfähigkeit beeinträchtigten. Fortschreitende Erblindung bremste seine glänzende wissenschaftliche Karriere und unterbrach sie später vollständig. So erlebte er die Blütezeit der klassischen physikalischen Chemie, aber auch, zur Untätigkeit verurteilt, den Verlust der eigenen Bedeutung.

Kindheit und Schuljahre verbrachte Horstmann in Mannheim. Seine "Lebenserinnerungen eines Kurzsichtigen" (29) vermitteln, zusammen mit wenigen Dokumenten, die im Mannheimer Stadtarchiv aufbewahrt werden, das Bild eines lebhaften Knaben, der klug, aber nicht sehr fleißig war. Schon früh traten seine Neigungen zu den Naturwissenschaften in Erscheinung. Ohne Zweifel bildete seines Vaters Geschäft, ein Materialienhandel, einen guten Nährboden für diese Neigungen und Interessen. Schwefel und Salpeter für die Pulverherstellung - fast unvermeidliche Gehversuche vieler zukünftiger Chemiker! - holte er aus dem väterlichen Laden. Zum Glück endete das Pulverabenteurer ohne Körperverletzung, obwohl die Fenster des Klassenzimmers durch eine mächtige Explosion zerbarsten. Auf Grund seines Interesses an naturwissenschaftlichen Fächern verließ der Knabe August das Mannheimer Lyceum, das er seit Herbst 1853 besucht hatte und wechselte in die Höhere Bürgerschule, die 1840 zu Mannheim eröffnet worden war. Die Seele der Schule war Dr. Heinrich Schröder, Direktor und Professor der Chemie und der Physik. Schröder war selbst Wissenschaftler und demonstrierte während seines Unterrichts Resultate der eigenen Untersuchungen. (Es ist zu bemerken, daß einige dieser Untersuchungen einen bedeutenden Schritt zur Lösung des Problems der Urzeugung darstellen. Sie wurden auch durch Louis Pasteur herangezogen). Schröders Experimente über die Rolle der eigentlichen Ursachen in verschiedenen Prozessen (Keime und Sporen) prägten sich in Horstmann für immer ein und kamen später in seinen eigenen Untersuchungen zum Tragen.

Nach 7 Klassen endete seine Schulzeit im Jahre 1859. Ein Abschlußzeugnis der Anstalt erhielt er nicht, weil wegen seiner Kursichtigkeit ein Industrie- bzw. Wirtschaftsberuf, oder gar eine Ingenieurskarriere, für kaum möglich gehalten wurden. So lag es nahe, daß der siebzehnjährige August als Lehrling in die

väterliche Firma eintrat. Drei Jahre Ausbildung im Bureau und im Ladengeschäft folgten. Das dritte Jahr war als Ausbildungsjahr im Hafen geplant, doch seine Augen erwiesen sich auch hier als Hindernis und die Idee, Kaufmann zu werden, mußte fallengelassen werden.

Erst nach dem Scheitern dieser Laufbahn entstand der Gedanke, Naturwissenschaften in Heidelberg zu studieren. Der Vater konnte es sich erlauben, sein Geschäft entwickelte sich erfolgreich. Da Horstmann keinen Schulabschluß besaß, konnte er sich nicht als Student immatrikulieren. So begann er im Oktober 1862 als Hörer der Universität seinen Weg in die Wissenschaft.

Damals erlebten die Naturwissenschaften in Heidelberg eine glänzende Zeit dank des berühmten Dreigestirns H. Helmholtz - R. Bunsen - G. Kirchhoff. Durch sie wurde Horstmann in seiner allgemeinen wissenschaftlichen Entwicklung beeinflußt. Sein eigentlicher Lehrer wurde aber Emil Erlenmeyer, ein scharfsinniger Chemiker und enthusiastischer Lehrmeister. Horstmann arbeitete meistens in Erlenmeyers Privatlaboratorium. (Es war zu Bunsens Zeiten üblich, daß Privatdozenten und außerordentliche Professoren ihre Labore mit eigenen Mitteln einrichten mußten). Erlenmeyer selbst kommt das Verdienst zu, ihm die theoretische Chemie als das ihm adäquateste Gebiet zu empfehlen. "Erlenmeyer ...wurde fürs ganze Leben mein Lehrer und Freund", sagte Horstmann im Alter (29, S. 30).

Am 25. Januar 1865 legte Horstmann sein Dokorexamen ab. Da ihm ein Reifezeugnis fehlte, mußte er zuerst eine Ergänzungsprüfung in Latein bestehen. Der Prüfung in Latein folgten Chemie, durch Hermann Kopp und Robert Bunsen examiniert, und Physik bei Gustav Kirchhoff. Wie seine beiden Kollegen hatte auch er ins Protokoll geschrieben, daß er "ganz befriedigt" war. Das dritte Examen, dasjenige in Mineralogie, verlief nicht so ausgezeichnet, weil Horstmann meist diese von "virtuoser Langeweiligkeit" (29, S. 32) geprägten Vorlesungen schwänzte. So erhielt er einen zweiten Rang als Gesamtbewertung (insigni cum laude).

Nun mußte der neugebackene Dr. phil. seinen eigenen wissenschaftlichen Weg finden; er begriff sehr gut, daß fünf Semester in Heidelberg nur eine Vorbereitung waren, um zum wissenschaftlichen Chemiker zu werden. Deshalb wurden die Monate nach der Promotion vielleicht anstrengender als die zuvor: Horstmann studierte Mathematik, las die riesige Anzahl der aktuellen chemischen und physikalischen Artikel und - "the last but not the least" - besuchte Vorlesungen über Fortschritte in den Naturwissenschaften, die Hermann Helmholtz las.

Nun fanden die wirklich entscheidenden Forschungsereignisse gerade während der Jahre zwischen 1850 und 1865 statt. Eine Offenbarung für die gesamte Naturwissenschaft wurde der Satz der Erhaltung der Energie. Die Chemie erlebte die Entwicklungsjahre der atomistisch-molekularen Theorie, die Physik

wurde durch Probleme der neuen mechanischen Wärmetheorie herausgefordert. Letztere zog dank der Helmholtzschen Vorlesungen die besondere Aufmerksamkeit des angehenden Chemiker auf sich: Er hatte erfahren, daß die mechanische Wärmetheorie nicht nur durch die These, daß die Wärme eine Art der Bewegung ist, definiert war, sondern daß es sich um eine entwickelte Lehre, hauptsächlich durch Rudolf Clausius herausgearbeitet, handelte und daß sie ein universales System sein sollte, so daß vielleicht auch die Chemie davon profitieren könnte.

Unter diesem Aspekt hatte Horstmann die Clausiusschen Abhandlungen gelesen und war, Erlenmeyers Rat folgend, nach Zürich gekommen, um die neue Lehre unmittelbar von ihrem Entdecker kennenzulernen. Das war eine glückliche Entscheidung: "...jenes herrliche Semester im Sommer in Zürich bei Clausius" (29, S. 103) wurde für die richtige und erfolgreiche Festlegung des wissenschaftlichen Weges bestimmend. Clausius hatte eben sein fünfzehnjähriges Werk über die neue Wissenschaft der Thermodynamik beendet und mit zwei aphoristischen Sätzen gekrönt: "Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt ihrem Maximum zu", - und diese neuesten Erkenntnisse hatte Horstmann nun direkt vom Verfasser erfahren.

Im Herbst 1865 siedelte Horstmann nach Bonn um, wo er, dank Erlenmeyers Empfehlung, einen Platz im Laboratorium Hans Landolts erhalten hatte. Zu jenen Zeiten sollte jeder Chemiker, auch ein "theoretischer", gleichzeitig Experimentator sein. Horstmanns erste Arbeit (1) über die anomale Dichte der Dämpfe hatte schon die Hauptrichtung seiner folgenden Forschungen angegeben, die er selbst dann als Untersuchungen von "molekularen Erscheinungen in elastisch-flüssigen Körpern", d.h. in Gasen, bezeichnet hatte.

Diese Arbeit legte er seiner Alma mater in Heidelberg vor. Nach entsprechender Disputation und Probevorlesung wurde Horstmann am 3. November 1867 als Privatdozent der philosophischen Fakultät zugelassen. Später, nach dem üblichen vierjährigen Dienst, bekam er als nächste akademische Position den Titel des außerordentlichen Professors. In seiner Eigenschaft als Dozent blieb Horstmann bis 1899 (1889 war ihm der Status eines Honorarprofessors verliehen worden). Seine Vorlesungen waren hauptsächlich drei Gebieten gewidmet - "Thermochemie mit Rücksicht auf die mechanische Wärmetheorie"; "Physikalisch-theoretische Chemie" über die neuesten Entwicklungen der theoretischen Chemie (anfangs Dissoziation, später, seit 1890, physikalische Theorien der Lösungen); "Repertorium der Physik" (bis 1883), eine Übersicht unter dem Aspekt des Satzes der Erhaltung der Energie. Der Dienst war nicht leicht für ihn. Wegen seiner Kurzsichtigkeit konnte er nicht sehen, ob seine Hörer ihn verstanden. Dennoch hatte er immer einige Studenten.

Viel interessanter für ihn, erfolgreicher und bedeutender war seine wissenschaftliche Tätigkeit. In seinem kleinen Privatlabor, das er stets bei sich führen konnte - so einfach war die damalige Experimentaltechnik! - hat Horstmann

vier Reihen der physikalisch-chemischen Forschung durchgeführt und zwar 1. Dichtebestimmungen der Dämpfe (1, 2, 5, 7, 16), was er schon in Bonn begonnen hatte; 2. tensimetrische Untersuchungen über die Dissoziation der Festkörper (4, 12, 13); 3. Forschungen über die unvollkommene Verbrennung von Gasen (11, 14, 15); und 4. die Untersuchung des Doppelaustauschs zwischen Lösungen und Niederschlägen (17), die er nicht vollenden konnte. Unter den Experimentalforschungen war die Reihe über die unvollkommene Verbrennung von Gasen, d.h. über das Wassergasgleichgewicht, besonders langwierig und kompliziert, aber auch interessant und in der damaligen Chemie meistens bekannt. Dazu kam ein Umstand, der für ihn nebensächlich erschien, nämlich daß er einen bedeutenden Fehler von keinem geringeren als R. Bunsen korrigiert hatte. (Bunsen meinte, daß das Verhältnis der Quantitäten $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ in Produkten der Explosion ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$)-Gemische sprungweise wechseln müsse mit verschiedenen H_2/CO -Verhältnissen). Man empfahl Horstmann, dieses skandalöse Resultat nicht zu publizieren. Er verfuhr aber anders: Indem er seine Ergebnisse Bunsen vorstellte, überzeugte er ihn, daß jene Verhältnisse kontinuierlich wechselten. In der neuen Ausgabe seiner "Gasometrischen Methoden" (1877) kennzeichnete Bunsen die Resultate Horstmanns besonders. "Bunsen war niemals kleinlicher Natur", resümierte Horstmann (29, S. 79). Dieses Ereignis hatte große Aufmerksamkeit erregt.

Horstmann hatte für seine Experimentalarbeit, die Zeit in Bonn eingeschlossen, nur 10-11 Jahre insgesamt Zeit; so konnte er im Alter zu Recht feststellen, daß er auf diesem Gebiete "weit mehr erreicht" hat, als er "erwarten durfte" (29, S.79). Noch bedeutender waren die theoretischen Grundlagen, die Horstmann in Zusammenhang mit diesen Experimentalforschungen entwickelte. Dabei handelte es sich um das Entstehen einer neuen Disziplin, der chemischen Thermodynamik. Dies wird später im einzelnen noch erörtert.

Sein Sehvermögen verschlechterte sich ständig, und seit den achtziger Jahren sah er sich gezwungen, sich ausschließlich auf Schreibtischarbeit umzustellen: Die Epoche der Schreibmaschine war gekommen. Dieser Abschnitt seines Lebens begann mit der Arbeit über "Theoretische Chemie" (21). Das Werk ist Anfang 1885 erschienen und steht in der chemische Weltliteratur als der letzte- und inhaltsreiche - Versuch, alle theoretischen Probleme der gesamten Chemie in einem einzigen Buch zu behandeln. Auch eigene Forschungsergebnisse hatte Horstmann in diese riesige Abhandlung eingeschlossen. Aus derselben Zeit stammen auch einige Artikel, die der Verbreitung der neueren chemischen Theorien dienen sollten (19, 20, 26) und etwa 1500 Referate, die er für "Die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" schrieb (seit 1881 bis 1894) und die einen besonderen und interessanten Teil seines literarischen Erbes bilden. Hier trat er auch als scharfsinniger Verfechter physikalisch-chemischer Theorien auf, insbesondere der damals häretischen Arrheniusschen Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Auch der Stil seiner Aufsätze ist beachtlich. So beginnt das Referat über einen Artikel von Lothar Meyer, einem Gegner der Theorie, mit dem Satz: "Als getreuer Eckhard erhebt Verfasser wiederum seine

Stimme, um die Kinder der Chemie vor Gefahren zu warnen, mit welchen sie das wilde Heer der 'Ionier' bedroht" (30) - ein Bonmot, das in die Geschichte der Chemie eingegangen ist.

Zur Erklärung: Mitglieder dieses "Heer", W. Ostwald, J.H. van't Hoff, S. Arrhenius und W. Nernst, hatten Horstmann schon kennengelernt; Ostwald und Nernst mit Sicherheit, und es gibt Hinweise, obgleich nicht dokumentierbar, daß auch van't Hoff und Arrhenius die Bekanntschaft mit Horstmann gemacht hatten. Es waren diese Talente der jüngeren Generation, die Interesse für Horstmanns bahnbrechende Arbeiten hatten.

Besonders enge Verbindungen hatten sich zwischen Horstmann und Wilhelm Ostwald entwickelt. Ostwald, damals Professor des Polytechnikums in Riga, besuchte Horstmann während der Weihnachtsferien 1882/83 (der wissenschaftliche Briefwechsel hatte schon früher, Anfang 1880 begonnen).

Ich fand, erinnerte sich Ostwald später, einen hageren, etwas gebückten blonden Mann mit blassem Gesicht, gebogener Nase und schütterem Vollbart, der leider fast blind war. Mit dem einen Auge sah er überhaupt nicht und das andere war so kurzsichtig, das er das Buch, in dem er lesen wollte, bis auf einige Zentimeter heranbringen mußte... Wir hatten einander sehr viel zu fragen und zu sagen und wurden gute Freunde an dem häuslichen Abend, den er mir in seiner Familie gönnte (31).

Nach seinem Umzug nach Leipzig hatte Ostwald, zusammen mit van't Hoff, seit 1887 die berühmte "Zeitschrift für physikalische Chemie" herausgegeben. Allgemein wird das Jahr 1887 als Geburtsjahr der Formierung der physikalischen Chemie als einer selbständigen Wissenschaft bezeichnet. Unter den Namen der Mitarbeiter der neuen Ausgabe wurde auch Horstmanns Name auf dem Titelblatt genannt. Zweieinhalb Jahre später, vor der nächsten Versammlung der Deutschen Naturforscher und Ärzte in Heidelberg, schrieb Horstmann an Ostwald "daß Sie über die Tage der hiesigen Versammlung bei mir wohnen und in meinem Hause das Hauptquartier der physikalischen Chemie aufschlagen sollen" (32, Nr. 10).

Leider ging Horstmanns Arbeitsvermögen zu Ende; seit Mitte der neunziger Jahre konnte er nicht mehr publizieren. Als er das letzte Heft der "Zeitschrift für physikalischen Chemie" von 1899 mit seinem Porträt erhalten hatte, schrieb er dem Herausgeber:

Durch das Bild in der Dezemberrnummer der Zeitschrift haben Sie mir im Komplot mit meiner Frau eine große Überraschung bereitet, für welche ich Ihnen herzlich danke. Es erfreut mich aufrichtig, daß Sie meine Verdienste hoch genug schätzen für eine solche Ehrung. Ob Ihre Werthschätzung richtig ist, müssen Sie selbst verantworten. Ich weiß nur das Eine sicher, daß ich gar gern weit mehr für unsere Wissenschaft gethan haben würde, wenn mich das Schicksal nicht zu trauriger Unthätigkeit verdammt hätte. Das Bild weckt unter diesen Umständen von Neuem recht schmerzliche Empfindungen. Ich hoffe aber, es

wird meinen Kindern Zeugnis geben, daß Ihr Vater nicht immer unthätig und mißgelaunt auf dem Sopha herum gelegen ist, wie sie es jetzt so häufig sehen müssen. Sie könnten sonst leicht ein schlechtes Beispiel daran nehmen (32, Nr. 16).

Doch er konnte kaum mit "schlechtem Beispiel" vorgehen. Denn als über Sechzigjähriger hatte er noch die Blindenschrift gelernt; die gleichen erhabenen Zeichen für die Buchstaben hatte er auf die Tasten seiner Schreibmaschine geklebt und, wieder seinen beharrlichen Charakter zeigend, von neuem die Kunst des Lesens und Schreibens gemeistert. Er bemühte sich so voll zu leben, wie es ihm irgend möglich war. Von Seiten jüngerer Angehöriger und Freunde erhielt er Unterstützung.

Im Jahre 1903 hatte van't Hoff Horstmanns ausgewählte Abhandlungen, als Nr. 137 der bekannten Serie "Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften" herausgegeben. Den traditionellen Lebensbericht hatte der Herausgeber mit rührenden Worten abgeschlossen: "Möge diese Herausgabe seiner Werke dem schwergeprüften Collegen ein kleiner Trost sein". Sein 70. Geburtstag war, für ihn unerwartet, in der breiten Öffentlichkeit gefeiert worden. Glückwünsche waren nicht nur von Deutschland, sondern auch aus vielen anderen Ländern gekommen; unter etwa 150 Gelehrten, die Briefe und Telegramme unterschrieben haben, kann man Namen wie A. Einstein und H.A. Lorentz, A. Werner und W. Ramsay, P. Zeeman und S. Arrhenius finden. Horstmanns Antwort lautete:

Mit herzlichster Dankbarkeit habe ich die freundlichen Glückwünsche empfangen, welche mir an meinem siebzigsten Geburtstage, stets mit dem ehrenden Hinweis auf meine einstigen wissenschaftlichen Arbeiten, aus Nah und Fern in unerwarteter Fülle zugegangen sind. Jene eigenen Untersuchungen musste ich leider vor Jahrzehnten schon abschließen, aber ich durfte seither mit Bewunderung zuschauen, wie die Physikalische Chemie, gestützt auf die Thermodynamik, unter den Händen genialer Forscher und ihrer emsigen Schüler einen erstaunenswerten Aufschwung nahm, welcher seinen Einfluß auf alle Nachbargebiete erstreckt. Ich bin glücklich, daß es mir vergönnt war, diese glänzende Entwicklung bis heute zu erleben, und habe ich mit freudiger Genugthuung erfahren, daß so zahlreiche Fachgenossen mit mir in der Hoffnung auf weitere siegreiche Fortschritte unserer Wissenschaft einig sind. In diesem wohlthuenden Gefühle sage ich Allen, welche in diesen Tagen so freundlich an mich gedacht haben, meinen wärmsten Dank (33).

Horstmann lebte noch lange, seinen Mut in vielen schweren Prüfungen dieser Jahre bewahrend. Zu Weihnachten 1925 kam er mit den "Lebenserinnerungen eines Kurzsichtigen" zu Ende, die er seinen Enkelinnen diktieren hatte. Es ist dies ein erstaunlich interessanter Text, der seinen lebendigen und klaren Geist, aber auch seine humorvolle Mentalität widerspiegelt. Die letzten Worte sind jedoch ernst und bitter: "Ich erwarte nichts mehr, aber eines wünsche ich mir: Ein gnädig Ende" (29, S. 104). August Horstmann verschied am 8. Oktober 1929. Die Feuerbestattung fand am 10. Oktober statt. A. Mittasch, Vizepräsi-

dent der Bunsengesellschaft hielt die Grabrede. Als einer der Schüler Ostwalds hatte er tiefste Achtung vor dem, den man den "Nestor der klassischen physikalischen Chemie" nannte.

Grundlinien der wissenschaftlichen Tätigkeit

Horstmanns Arbeitsfeld war von Anfang an ein breites Gebiet, das als Chemische Mechanik bezeichnet worden war.

Dabei handelt es sich nicht um ein logisch abgeschlossenes Ganzes und es kann als solches nicht angesehen werden - vor allen Dingen infolge der Widersprüche zwischen zwei Hauptkonzeptionen in der Affinitätslehre, d.h. der Lehre über die Natur und die Gesetze der chemischen Prozesse. Eine dieser Konzeptionen stützte sich auf die Gleichgewichtsforschungen, benutzte jedoch nicht den Fundamentalbegriff der Energie. Die andere, thermochemische Konzeption konnte chemische Gleichgewichte nicht erklären, obwohl sie die Energie (die Reaktionswärme) als Maß der Affinität aufnahm. Beide existierten anfangs friedlich nebeneinander, traten dann aber in Konkurrenz, und es war damals nicht klar, daß die weitere Entwicklung der Verwandtschaftslehre ohne die Vereinigung der beiden Theorien auf einer gemeinsamen Basis unmöglich war.

Grundlinien der Tätigkeit Horstmanns, wie sie aufgrund der Gesamtheit seiner Texte rekonstruiert werden können, sind im Schema gezeigt. Der obere Teil, über der punktierten Horizontalen zeigt die allgemeinen Gebiete der Physik und Chemie, denen der Gelehrte Themen und Begriffe für die eigenen Forschungen entnahm. In Kästchen sind die Gegenstände und Ideen genannt, mit denen sich Horstmann beschäftigte, sowie entsprechende Hinweise auf die Liste seiner Werke. Linien zeigen Verbindungen zwischen den Objekten, d.h. die innere Logik der Entwicklung seiner Forschungen. Die zeitliche Achse verläuft von oben nach unten.

Obwohl Horstmanns Arbeiten fast alle Felder der damaligen Chemie (mit Ausnahme der Elektrochemie, der nur eine polemische Notiz gewidmet worden war) betreffen, gibt es unter ihnen keine zufälligen: Alle sind miteinander durch das Problem des chemischen Prozesses verbunden. Diesen hatte Horstmann nie unberücksichtigt gelassen.

Es ist selbstverständlich, daß Grundgedanken der Forschungen Horstmanns teilweise mit Leitlinien der Entwicklung der chemischen Mechanik übereinstimmen - aber nur teilweise! Dank Horstmanns Arbeit war die Karte der chemischen Mechanik verändert worden, und die Hauptsache, die geschehen war, betraf die Umarbeitung eines Teiles der chemischen Mechanik zu einer neuen Disziplin, nämlich der chemischen Thermodynamik. Darüber hinaus beein-

flußte Horstmanns Arbeit auch andere Richtungen der chemischen Mechanik, besonders was Katalyse und Reaktionsfähigkeit betrifft.

Heute ist leicht festzustellen, daß die chemische Mechanik in der Geschichte der Chemie sozusagen einen "aktivierten Komplex", einen Übergangszustand bildete. Das vollzog sich in dem Prozeß der Umwandlung der alten theoretischen Chemie in jene Disziplin, die seit 1887 im Werden begriffen war und die wir heute "klassische physikalische Chemie" nennen. Die Suchbewegungen in der chemischen Mechanik gingen in vielen Richtungen. Wirklich effektiv wurde aber nur eine, die eine quantitative Theorie ergeben hatte - gemeint ist die Entstehung der chemischen Thermodynamik. Es ist anerkennenswert, daß weder Horstmann selbst, noch die chemische Thermodynamik letztlich alle Bedürfnisse der Affinitätslehre befriedigen konnten. Jedoch gab die Thermodynamik den Forschungen chemischer Prozesse zum ersten Mal eine sichere theoretische Grundlage. Sie gestattete vieles zu vereinigen, wenn auch nicht alles. Sie lieferte das theoretische Maß der Verwandtschaft, erklärte und verband Dissoziations-, Austausch- und Phasengleichgewichte. Von hier erhielt die chemische Mechanik einen Kern, einen "Kristallisationskeim", um welchen sich ein schnelles Wachstum der klassischen physikalischen Chemie entwickelte. Mit anderen Worten: Die Thermodynamik wurde zum theoretischen Fundament der klassischen physikalischen Chemie. Nur so wurde es möglich, von einer neuen Wissenschaft zu reden. Das betonten alle führenden Forscher der damaligen physikalischen Chemie. So liegt es nahe, vor allem Horstmanns Hauptbeitrag zu diskutieren.

Chemische Thermodynamik

Die Fortschritte Horstmanns in der Thermodynamik spiegeln sich in folgenden Publikationen wider:

- Die Idee der Zweckmäßigkeit, die Clapeyron-Clausius'sche Gleichung auf Chemie anzuwenden (1867) (1);
- Anwendung derselben auf Dissoziation des Salmiaks (1869) (4) und weiter der anderen Festkörper (1870) (8);
- Übertragung der Clapeyron-Clausius'schen Gleichung auf eine heterogene Reaktion der Doppelumsetzung (1871) (9);
- Die allgemeine Theorie chemischer Gleichgewichte aufgrund des Entropiemaximumsprinzips; thermodynamische Herleitung der Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes (1873) (10);
- Die experimentelle Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes (hier - der Unabhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes von Quantitäten der festen Phasen) für die Dissoziation der Ammoniak Silberchloride (1876) (12);
- Die experimentelle Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes für Dissoziation eines festen Körpers (Ammoniumkarbamates) zu zwei Gasen (1876) (13);

- Die experimentelle Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes für eine Gasreaktion bei unvollkommener Verbrennung der Gase (1876-1878) (11, 14, 15);
- Qualitative (1881-1884) (19, 20) und quantitative (1885) (21) Analyse des Prinzips der maximalen Arbeit; zureichende Begründung der Notwendigkeit, dieses durch das Prinzip des thermodynamischen Gleichgewichts zu ersetzen (1884-1885) (20, 21);
- Präzisierung der thermodynamischen Herleitung des Massenwirkungsgesetzes (1885) (21, S. 716);
- Analyse des Löslichkeitsgleichgewichts zwischen Gas und Flüssigkeit auf Grund der Bedingung der Gleichheit molarer freier Energien (1892) (26, S.615).

Mit Ausnahme des letzten Titels der obigen Liste bezieht sich alles auf die Thermodynamik chemischer Reaktionen - und gerade hier hat Horstmann die absolute Priorität. Anzumerken ist, daß mehr "physikalische" Gleichgewichte zwischen einer Lösung und einer individuellen Substanz (Gas oder Salz) zwei Autoren, G. Kirchhoff (1858) und J. Loschmidt (1869) schon vor Horstmann thermodynamisch behandelt hatten, jedoch nicht verallgemeinernd.

Man hält Horstmann jedoch nicht nur dank dieser Priorität mit Recht für den Begründer der chemischen Thermodynamik. Sein Hauptverdienst ist, daß er zum ersten Mal das allgemeine Kriterium des Gleichgewichts einführte, es als den Grundstein der neuen thermodynamischen Methode legte und die Ausarbeitung der allgemeinen Theorie des chemischen Gleichgewichts vollzog.

Einige Worte über das Kriterium des Gleichgewichts scheinen hier angebracht zu sein. Der Clausiussche Aphorismus über die Entropie der Welt war abstrakt und ganz naturphilosophisch; in dieser Form erregte er "schwere Zweifel" (van der Waals). Horstmann war der erste, der diesen Aphorismus in ein grundlegendes wissenschaftliches Prinzip umgestaltete in dem Sinne, daß alle Veränderungen in einem [geschlossenen] System dann beendet sind und der Grenz- oder Gleichgewichtszustand dann eintritt, "wenn die Entropie [des Systems] so groß geworden ist, als es durch die in Betracht kommenden Veränderungen möglich ist"; mathematisch, "es muss $dS=0$ sein, wenn S die Entropie des Systems bedeutet" (10, S. 193, 197).

Heute weiß man, daß die Thermodynamik der Gleichgewichte sich auf drei Prinzipien gründet (der sogenannte Dritte Satz, oder Wärmesatz, ist hier nicht berücksichtigt):

1. Den Satz der Erhaltung der Energie; 2. das Prinzip der Existenz der Entropie (das Clausiussche Prinzip); 3. das Gibbssche Prinzip des Gleichgewichts. Dieses letztere war durch Horstmann zum ersten Mal formuliert und benutzt worden; es mangelte bei Horstmann nur der Hinweis, daß von der Betrachtung eines geschlossenen Systems auszugehen sei.

Um dieses Prinzip auf die Chemie anzuwenden, war es notwendig, die Rolle jedes einzelnen Bestandteiles in einem Gleichgewicht zu definieren. Gerade dieses Problem kennzeichnet das Besondere der chemischen Thermodynamik: Ohne Erfassung der Beiträge der einzelnen Komponenten ist eine mehr oder weniger konkrete Beschreibung der Gleichgewichte der Systeme mit veränderlicher Zusammensetzung einfach undenkbar.

Das war ein grundlegendes Problem, und von 1869 bis 1873 quälte sich Horstmann mit der Suche nach einem Ausweg. Die Lösung fand er in Anwendung des Clausiusschen Begriffs der "Disgregation". Dieser war 1862 eingeführt worden als Bezeichnung der Zustandsfunktion, die Veränderungen der Anordnung der Teilchen eines Körpers charakterisiert. Für die reine Thermodynamik ist dieser Begriff überflüssig, und Clausius selbst hatte ihn aus der zweiten Auflage seiner "Mechanischen Wärmetheorie" gestrichen. Jedoch in den sechziger Jahren stellte er ihn über den Begriff der Entropie, der zuerst als nur abgeleitet erschien, und seine Vorlesungen, die Horstmann in Zürich hörte, waren ohne Zweifel von der Idee der Aufteilung der Wärme auf die lebendige Kraft der Moleküle und die Arbeit gegen die Molekularkräfte durchdrungen. Für die Molekularwissenschaft war der Begriff hochbedeutend, und Horstmann, der, Clausius auf dem Fuß folgend, gleichzeitig in beiden Ebenen, nämlich phänomenologisch und mikroskopisch dachte, mußte die Disregations-sprache für natürlich halten. Am Anfang seines Weges hatte er, wieder wie Clausius, sowohl die Thermodynamik als auch die kinetische Theorie der Materie unter dem Namen Mechanische Wärmetheorie vereinigt. Glücklicherweise konnte diese allgemeine theoretische Ungenauigkeit unter Einbeziehung der Disgregation keine falschen Schlüsse nach sich ziehen. Später (21, S.717) modifizierte Horstmann seine Ableitung; anstelle der Disgregation nutzte er den mathematischen Ausdruck der Gasmischentropie durch Partialdrücke der Komponenten. So war er der erste, der das Problem der Beiträge der einzelnen Bestandteile im chemischen Gleichgewicht gelöst hatte. (Später wurden zwei andere Lösungen gefunden: Gibbs hatte die chemische Potentiale eingeführt, und van't Hoff die halbdurchlässigen Wände in Kreisprozessen. Alles dies war zu Horstmanns Zeiten noch in der Zukunft).

Schließlich noch zu einem weiteren wichtigen Beitrag Horstmanns: Er war der erste, der sich gegen das thermochemische Messen der Affinität vom Standpunkte der Thermodynamik aus gewandt hatte. Er ging von seiner hellsichtigen Auffassung vom Wesen eines chemischen Gleichgewichts aus. Schon vor ihm war erkannt worden, daß sowohl Dissoziation als auch Austausch ein Gleichgewicht zwischen direkten und umgekehrten Reaktionen darstellen (A. Lieben, 1865; L. Pfandler, 1867). Horstmann aber hat scharfsinnig erfaßt, daß nicht nur Dissoziation, sondern jedes chemische Gleichgewicht ein Gleichgewicht zwischen Affinität und Wärme darstellt. Das bedeutete, daß die Wärme keine "fremde Energie", wie M. Berthelot meinte, sondern unverzichtbare aktive Komponente eines chemischen Prozesses ist. Obwohl die ernstzunehmende Kritik des Prinzips der maximalen Arbeit schon vorgebracht wurde (Potilizin,

Rathke), traf sie die Thermodynamik nicht und deswegen konnte das thermochemische Maß der Verwandtschaft nicht durch ein anderes Maß ersetzt werden. Horstmann ging weiter und fand den Ersatz in der Bedingung des Entropiemaximums eines Gleichgewichtssystems.

Die Rezeption von Horstmanns Werk

Anfangs blieb die bahnbrechende Publikation Horstmanns ohne bemerkbaren Effekt. Physiker, die dieses Werk hätten würdigen können, pflegten nicht, "Liebig's Annalen" zu lesen; weder Gibbs noch Helmholtz hatten die "Theorie der Dissociation" wahrgenommen. Und zeitgenössische Chemiker waren zweifellos unfähig, sie zur Kenntnis zu nehmen. Dabei spielte auch die verbreitete Überlegung eine Rolle: Warum müssen wir Chemiker, die stets mit Substanzen experimentieren, mit so abstrakten und unerfahrbaren Dingen wie Entropie etwas zu tun haben?! Ein großer Chemiker der vorigen Generation, Friedrich Mohr, sagte das laut: "Es ist dies ein Beispiel von der Leichtigkeit, womit man auf analytischem Wege Entdeckungen macht und Theorien aufstellt", hatte er seinen Artikel gegen Horstmann geschlossen (34).

Glücklicherweise fanden sich in der nächsten Generation der Chemiker auch solche, die die Stafette von Horstmann übernahmen. 1884 wurden van't Hoff's "Etudes de dynamique chimique" publiziert, ein Buch, das bald berühmt wurde. Es war van't Hoff, in dessen Werken die chemische Thermodynamik in Europa als abgerundetes System erschienen war. Und es ist wichtig, zusammen mit van't Hoff's Schüler und Biographen zu betonen, daß der Verfasser seine "Etudes" unter dem starken Eindruck der grundlegenden Horstmannschen Artikel schrieb (35). Wie S. Arrhenius bemerkt hatte, folgte van't Hoff "auf Horstmanns Fuß" (36).

Dennoch muß man sich das Ganze nicht primitiv vorstellen. Die Arrheniussche Bemerkung betrifft nur das Ersetzen der Thermochemie durch die Thermodynamik in der Behandlung chemischer Prozesse; die van't Hoff'sche Methode der Kreisprozesse unterscheidet sich von der Horstmannschen, und Chemiker wie Nernst, Ostwald und viele andere nutzten nicht Horstmanns allgemeines Prinzip, sondern seine chemischen Folgerungen. Der einzige Gelehrte, der den durch Horstmann eröffneten prinzipiellen Weg auswählte, war wohl ein junger Physiker - Max Planck. Dieser fand das Prinzip des Entropiemaximums selbstständig, aber auf die Chemie wendete er es wahrscheinlich dank Horstmanns Einfluß an: In einem früheren Artikel, in dem er nur die Absicht äußerte, Thermodynamik in der Chemie anzuwenden, bemerkte er: "Der Anfang hierzu ist bereits von Horstmann gemacht worden" (37). Planck verwirklichte sein Vorhaben später, nämlich 1887, wobei er Horstmanns Verdienst hervorhob.

Ingesamt nutzten die Chemiker Horstmanns Theorie nicht, sondern nur die allgemeine These über die Wirksamkeit der Thermodynamik für die Chemie und seine greifbaren experimentellen Resultate. Und Physiker, wie M. Planck und P. Duhem, schätzten vor allem Horstmanns allgemeine Betrachtungsweise des Problems hoch. Dieser Unterschied spiegelt die interessante Besonderheit der geschichtlichen Entwicklung der chemischen Thermodynamik wieder, und zwar ihre Spaltung in die Zweige, die als vorgibbsche und gibbsche oder verständlicher als "chemische" und "physikalische" Linien bezeichnet werden könnten (38). Es ist zu bemerken, daß Horstmanns Werk vor dieser Spaltung abgeschlossen war und später das Gebiet zwischen beiden teilweise ausfüllte.

Wie kann nun der Beitrag Horstmanns zur realen Entwicklung der chemischen Thermodynamik gewürdigt werden? Das Gleichgewichtsprinzip, zuerst durch Horstmann festgestellt, wurde später erneut durch Gibbs und Planck erschlossen und ausführlich entfaltet. So hatte diese Horstmannsche Entdeckung kaum direkten Einfluß auf die Entwicklung der Wissenschaft genommen. Dennoch wurde der Beweis Horstmanns, daß die Thermodynamik ein überaus wirkungsvolles Werkzeug der Erkenntnis chemischer Prozesse sein kann, ein mächtiger Antrieb zu Arbeiten auf diesem Gebiet. Dies vor allem für van't Hoff. Während der kurzen, aber wichtigen Periode der Herausbildung der chemischen Thermodynamik Mitte der achtziger bis Anfang der neunziger Jahre wirkten die Arbeiten Horstmanns als lebendige Impulse der wissenschaftlichen Entwicklung, indem sie weitere Untersuchungen stützten, einfach durch ihr Vorhandensein, aber auch als Quelle der Ideen für junge Forscher wie Ostwald und Nernst. Auch die praktischen Forschungsergebnisse Horstmanns waren sogar im ersten Jahrzehnt des 20. Jahrhunderts benutzt worden. So wurde, wie Horstmann angeregt hatte, die chemische Thermodynamik "zu einem Gebäude entwickelt", was er "selbst mit Erstaunen aufsteigen sah" (29, S. 71). Seinen eigenen Beitrag schätzte er aber mit bescheidener Zurückhaltung:

Zwar bin ich überzeugt, daß auch ohne mich unsere Wissenschaft sich in derselben Weise entwickelt haben würde, aber ich freue mich, daß ich als einer der ersten die Bedeutung der Thermodynamik für die Chemie erkannt habe (32, No. 15).

Zustandsgleichung, Massenwirkungsgesetz und Lösungen

Diese Begriffe sind miteinander durch die Thermodynamik verbunden; Horstmanns Name wird zu recht genannt, wenn in der Geschichte der physikalischen Chemie sie behandelt werden.

Der Terminus "Zustandsgleichung" erscheint zuerst im Jahre 1865, doch die Formel des Verhältnisses zwischen Temperatur, Druck und Volumen eines Gases war schon durch S. Carnot aufgestellt worden; im Jahre 1862 hatte R. Clausius es als die bekannte Formel $PV = RT$ beschrieben. Bei Clausius be-

zeichnete aber 'R' keinen universellen Parameter, weil die Formel auf die Einheit der Gasmassen bezogen war, so daß $R = P_0 V_0 / T_0$ von der Natur des Gases abhing.

Horstmann verstand als einer der ersten in Europa, daß es sinnvoller ist, die genannte Formel auf das Molekulargewicht des Gases zu beziehen: 'R' wird dann eine Quantität, die für alle Gase dieselbe ist (9, S. 635; 10, S. 199; 19, 1248). Interessant sind hier nicht Prioritätsfragen (Horstmann hat keine Priorität, obwohl er offenbar selbständig zu seinem Schluß kam), sondern die Leistung der Kombination der Zustandsgleichung mit der Thermodynamik. Seit Carnot entwickelte sich diese Wissenschaft als die Thermodynamik der idealen Gase, weil rein thermodynamische Gleichungen mit den Formeln für die Zustandsgleichung idealer Gase kombiniert worden waren. Ohne diese "Befruchtung der Thermodynamik" (A. Rakowsky) wären keine erfolgreichen Anwendungen möglich. Die Tradition hatte Horstmann den Übergang zur Chemie erleichtert, aber jetzt handelte es sich zum ersten Mal um Gasgemische. Horstmann hatte das Daltonsche Gesetz stillschweigend angewandt, und mit seiner Arbeit (10) beginnt die Thermodynamik der idealen Systeme, d.h. die chemischen Gleichgewichte werden mit Hilfe der Zustandsgleichung für Gasgemische erforscht.

Durch die Form der Zustandsgleichung ist auch der einfache mathematische Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes bestimmt worden. "Rein thermodynamisch" ist die Herleitung dieses Satzes unmöglich, sie braucht die Zustandsgleichung oder eine äquivalente Beziehung (für Entropie oder chemisches Potential) des idealen Gases. Eine solche Herleitung hatte Horstmann zum erstenmal in der Geschichte der chemischen Thermodynamik vollzogen. (E.A. Guggenheim forderte deshalb, die Autorschaft des Massenwirkungsgesetzes Horstmann zuzuerkennen (39)). Außerdem hatte er darauf hingewiesen, daß dieselbe Formel auch für Gleichgewichte in Lösungen gültig wäre "wenn man annehmen dürfte, daß die Entropie gelöster Stoffe von der Concentration in derselben Weise abhängig sei wie bei Gasen von der Dichtigkeit" (21, S. 718). Die gleiche Annahme hielt er schon 1873 für "wahrscheinlich" (10, S. 205). Man hob Horstmann manchmal als den direkten Vorgänger van't Hoff's hervor in der Feststellung der berühmten Analogie zwischen gasförmigen und gelösten Zuständen der Materie. Dieses Verdienst ist doch etwas übertrieben: Seit Gay-Lussac (1839) nahmen viele führende Chemiker die Ähnlichkeit der beiden Zustände an. Das Problem war nicht, einfach die Analogie festzustellen, sondern deren mathematischen Ausdruck zu formulieren. Und das war nur durch van't Hoff geschehen - mit Hilfe des Begriffes des osmotischen Druckes, was die Form der Zustandsgleichung des idealen Gases zu erhalten gestattete. Horstmann beschritt einen komplizierteren Weg, der erst später durch M. Plank gebahnt wurde.

Es ist noch hinzuzufügen, daß Horstmann die Lösungen mehr vom chemischen Ansatz her behandelte und auf die Notwendigkeit hinwies, die Wechselwirkun-

gen zwischen gelösten Stoffen und den Lösungsmitteln zu untersuchen (26). Wie P. Walden scharfsinnig bemerkte, indem er Horstmann unter anderen nannte:

Es ist ein eigentümlicher Umstand, daß gerade diejenigen Männer, welche die chemische Verwandtschaftslehre am meisten bebaut und die größten Schätze zu Tage gefördert haben, sowohl die chemische Natur des Lösungsphänomens im allgemeinen, als auch die Existenz von flüssigen Hydraten, Molekularverbindungen Solvens und gelöstem Stoffe im besonderen als wahrscheinlich oder zweifellos sicher angenommen haben" (40).

"Auslösung": Katalyse, Reaktionsfähigkeit und Phasenbildung

In seiner Forschung über die Dissoziation der Ammoniakate des Silberchlorides hatte Horstmann die Beschleunigung dieses Prozesses nach Erscheinen der kleinsten Quantitäten des Reaktionsprodukts beobachtet (12, S. 755-756). Etwas später hatte er gefunden (27, S. 256-257), daß die Reaktionsfähigkeit des Calciumcarbonates in Wechselwirkung mit Kaliumoxalat von der Weise der Darstellung des Calciumcarbonates abhing; sogar die Richtung der Reaktion, d.h. Auflösung oder Fällung bei verschiedenen Zuständen des CaCO_3 gegensätzlich sein kann. Er hatte weit festgestellt, daß CaC_2O_4 mit gelöstem K_2CO_3 nur dann leicht reagierte, wenn schon eine gewisse Quantität des Produkts CaCO_3 vorhanden war, und zwar in derselben Form, in welcher es bei der Reaktion entstand (17, S. 258). Horstmann glaubte, daß "ein allgemeineres Gesetz der Molekularmechanik" hinter diesen Erscheinungen liege (1).

In seiner "Theoretischen Chemie" wandte sich Horstmann diesem Gegenstand wieder zu, begann aber mit den "Contactwirkungen", wie er die Katalyse nannte. Als eine wahrscheinliche Erklärung dieser Wirkungen führte er an, "daß chemische Kräfte im Spiele sind, welche den bestehenden Zustand zwar stören, aber neue beständige Verbindungen der sogenannten Contactsubstanzen nicht zu erzeugen vermögen" (21, S. 359). Die Katalysatoren einer chemischen Reaktion "können nur vorübergehend neue Kräfte in den Mechanismus dieser Reaction einführen"; sie helfen

die Hindernisse überwinden, welche sich der betreffenden Veränderung unter gewöhnlichen Umständen in der Weg stellen, durch Auflösung der chemischen Kräfte, welche jene Veränderung anstreben (21, S. 360).

Weiter gab der Verfasser eine Übersicht der "höchst merkwürdigen Erscheinungen", die er schon früher (12, 17) beschrieben hatte, nämlich, "daß manche chemische Vorgänge durch die Gegenwart derjenigen Stoffe eingeleitet oder beschleunigt werden können, welche diese Vorgänge selbst erzeugen". Diese Erscheinungen "sind offenbar verwandt" mit denen, welche man an übersättigten Lösungen und "über schmolzenen Flüssigkeiten" beobachtet. Solche Er-

scheinungen beruhen "wahrscheinlich auch wie die Contactwirkung auf einer Art von Auflösung, die in unbekannter Weise vor sich geht" (21, S. 362).

Der Begriff der Auslösung, welcher eine Freisetzung der latenten Kräfte oder Vermögen bezeichnet, hatte tiefe Wurzeln in der deutschen Naturwissenschaft; wenn Horstmann diese Idee in der physikalische Chemie einführte, stützte und entfaltete er die Tradition, die von Leibniz stammte und durch R. Mayer entwickelt war. Obwohl diese Idee, ebenso wie die Hypothese der "Keime" schon in der Wissenschaft existierten, bedeuteten Horstmans systematische Beobachtungen und besonders seine theoretischen Verallgemeinerungen einen neuen Anstoß für die Chemie. Dieser Anstoß blieb nicht ohne Widerhall. Bald darauf hatte Ostwald Probleme der Auslösung ausgearbeitet, eben in Beziehung zur Lehre von der Katalyse und Autokatalyse (das ist sein Fachbegriff) und über die Phasenbildung in Festkörper.

Nach A. Mittasch soll man als Horstmans hohes Verdienst betonen, daß er zum erstenmal in Westeuropa die Vorstellungen über die Katalyse logisch im Gesamtgebäude der physikalischen Chemie einzubauen vermochte. Außerdem bleibt - und das scheint wohl noch wichtiger - seine Verknüpfung der Erscheinungen der Phasenbildung, der Reaktivität und der Katalyse aufgrund der Auslösungsidee aktuell auch für moderne physikalische Chemie.

Der besondere Platz Horstmans in der Geschichte der Chemie

Gewiß ist Horstmann ein Ehrenplatz in der Geschichte der Wissenschaft als Begründer der chemischen Thermodynamik bestimmt; man kann die Worte wiederholen, die als Epigraph benutzt werden. Dennoch war die Thermodynamik für Horstmann kein Selbstzweck, keine selbstgenügsame Theorie (wie für Gibbs, Planck oder Duhem), sondern bloß ein Werkzeug, freilich das wirkungsvollste unter den vorhandenen, zur Erkennung der chemischen Prozesse. Er wußte, daß die chemische Wirklichkeit reicher und komplizierter ist, als man es thermodynamisch beschreiben kann, und wandte sich auch Gebieten zu, die außerhalb der chemischen Thermodynamik liegen. Er dachte viel über Mechanismen chemischer Reaktionen nach, einen Begriff, den er in der Chemie vielleicht als erster oder wenigstens einer der ersten einführte. Seine Überlegungen, oben erwähnt, spiegeln seine erstaunliche chemische Intuition wider. Man sagt zu Recht, daß das Herz der Physikalischen Chemie die Rätsel der chemischen Verwandlungen seien, ihre Natur und Gesetze. So sehen wir, daß Horstmann ein physikalischer Chemiker par excellence war. Am Anfang der achtziger Jahre schrieb er über sein Fach:

Das breite Zwischengebiet, auf welchem sich Physik und Chemie begegnen, hat man passend als physikalische Chemie bezeichnet. Dasselbe gehört wohl seinem Inhalte nach zur Chemie, allein nach physikalischen Methoden, mit Hilfsmitteln der Physik wird es bebaut. Einige der wichtigsten Lehrsätze der theoretischen

Chemie haben auf diesem Zwischengebiet ihr Fundament, und es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß von dort her auch in Zukunft neue Aufschlüsse über das Wesen der chemischen Erscheinungen öfter kommen werden. ... Noch aus einem anderen Grunde muß aber der Chemie durch die Verbindung mit der Physik notwendig Vorteil erwachsen. Die physikalischen Erscheinungen lassen sich meistens mit Maß und Zahl verfolgen und dadurch der Rechnung zugänglich machen. ... Die chemischen Eigenschaften lassen sich bis heute nur selten unmittelbar messen. Wohl aber wird die Messung möglich, wenn man die engen Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Erscheinungen beachtet, wenn man die Änderung der meßbaren physikalischen Eigenschaften als Maßstab benutzt für die Änderungen der chemischen Eigenschaften, die der Messung unzugänglich sind. Die Wichtigkeit dieses glücklichen Umstandes kann kaum überschätzt werden; er bringt uns auf den einzig möglichen Weg nach dem Endziel der wissenschaftlichen Chemie. Denn ohne die Anwendung der Mathematik, dieses mächtigsten Werkzeuges der Naturforschung, dürfen wir nimmer hoffen, die so sehr verwickelten chemischen Vorgänge ihrem Wesen nach zu enträtseln" (21, S. 3).

Dies war sein physikalisch-chemisches Credo, welchem er sein wissenschaftliches Leben lang treu blieb. Seine Tätigkeit dauerte etwa ein Vierteljahrhundert und lag hauptsächlich in der Zeit, die dem Entstehen der physikalischen Chemie als selbständiger Wissenschaft unmittelbar vorausging. Das weist ihm seinen Platz in der Geschichte der physikalischen Chemie zu.

Bekanntlich existierte die physikalische Chemie, wie auch der Name selbst, schon lange vor 1887, dem Jahre seiner endgültigen Proklamation. Es soll nur an so berühmte Namen erinnert werden wie Dalton, Gay-Lussac, Avogadro, Faraday, Bunsen... Jedoch gehören alle diese, wie auch viele andere große Männer, die damals zur Entwicklung der physikalischen Chemie beigetragen hatten, zur "vorklassischen Epoche". Andererseits personifizieren solche Gelehrte wie van't Hoff, Ostwald, Arrhenius, Nernst, aber auch Gibbs, Planck, Duhem, van der Waals für uns die Epoche der "klassischen physikalischen Chemie".

Stellen wir jetzt die Frage, welche Figuren diese zwei Epochen in der Geschichte der Wissenschaft verbinden, so stellt sich erstaunlicherweise heraus, daß man nur drei Namen nennen kann: Der große Helmholtz, der der gesamten Naturwissenschaft gehört, der Physiker und Mathematiker C.M. Guldberg und der Chemiker Horstmann. Also ist Horstmann der einzige hervorragende Chemiker in der Geschichte der Wissenschaft, der gleichzeitig beiden Epochen angehört. Sein Werk bildet die Brücke, die als Bindeglied der Zeit zwischen "alter" und "neuer" physikalischer Chemie dient. Am Ende des 20. Jahrhunderts sieht man klar, daß die epochemachende Verwandlung der alten theoretischen Chemie zur klassischen physikalischen Chemie eben mit dem Werk Horstmanns ihren Anfang nahm.

Die wichtigsten Veröffentlichungen August Horstmanns

- 1 "Über die Beziehungen zwischen dem Molekulargewicht und spezifischen Gewicht elastisch-flüssiger Körper", Habilitationsschrift (Heidelberg 1867), 48 S.
- 2 "Über die Dampfdichte des Schwefelammonium", Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6 (1868), 74-76.
- 3 "Zur Theorie der Dissociationserscheinungen", Ber. Dt. Chem. Ges. 1 (1868), 210-215.
- 4 "Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks", Ber. Dt. Chem. Ges. 2 (1869), 137-140.
- 5 "Über veränderliche Dampfdichten", Ber. Dt. Chem. Ges. 2 (1869), 299-302.
- 6 "Über spezifische Wärme der Gase und die wahre Wärmecapacität", Ber. Dt. Chem. Ges. 2 (1869), 723-727.
- 7 "Über die Dampfdichte der Essigsäure", Ber. Dt. Chem. Ges. 3 (1870), 78-80.
- 8 "Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und dessen Anwendung auf einige Zersetzungserscheinungen", Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, H. 1 (1870), 112-132.
- 9 "Zur Theorie der Dissociation", Ber. Dt. Chem. Ges. 4 (1871) 635-639.
- 10 "Theorie der Dissociation", Ann. Chem. Pharm. 170 (1873) 192-210.
- 11 "Verbrennungs-Erscheinungen bei Gasen", Verhandl. Naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, N.F. 1 (1876) 177-189.
- 12 "Zur Dissociationslehre", Ber. Dt. Chem. Ges. 9 (1876) 749-758.
- 13 "Über ein Dissociationsproblem", Ann. Chem. Pharm. 187 (1877) 48-63.
- 14 "Über die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd", Ann. Chem. Pharm. 190 (1877) 228-256.
- 15 "Über Verbrennungs-Erscheinungen in Gasen. III", Verhandl. Naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, N.F. 2, H. 3 (1878) 177-219.
- 16 "Über die Constitution des Dampfes der Essigsäure", Ber. Dt. Chem. Ges. 11 (1878) 1287-1295.
- 17 "Über die wechselseitige Umsetzung der neutralen Kalk- und Kalisalze der Oxal- und Kohlensäure", Verhandl. Naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, N.F. 2, H. 4 (1879) 247-260.
- 18 "Über das Diffusions-Gleichgewicht in einer Salzlösung von nicht gleichmäßiger Temperatur", Verhandl. Naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, N.F. 2, H. 5 (1880) 313-323.
- 19 "Über die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen", Ber. Dt. Chem. Ges. 14 (1881) 1242-1250.
- 20 "Über den Zusammenhang zwischen dem Wärmewerth und dem Verlauf chemischer Reaktionen", Verhandl. Naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, N.F. 3, H. 3 (1884) 248-258.
- 21 "Theoretische Chemie einschließlich der Thermochemie": Graham-Otto's Ausführliches Lehrbuch der Chemie, Bd. I: Physikalische Chemie, 3. Aufl., Abt. 2 (Braunschweig 1885), XVIII + 732 S.

- 22 "Über die Vergleichbarkeit flüssiger Verbindungen in Bezug auf ihr Volum bei Siedepunkten und bei andern Temperaturen", Ber. Dt. Chem. Ges. 19 (1886) 1579-1595.
- 23 . "Über den Einfluß der doppelten und ringförmigen Bindung auf das Molekularvolum", Ber. Dt. Chem. Ges. 20 (1887) 766-781.
- 24 "Über physikalischen Eigenschaften des Benzols", Ber. Dt. Chem. Ges. 21 (1888) 2211-2222.
- 25 "Über die Beteiligung fester Körper an dem chemischen Gleichgewicht", Z. physik. Chem. 6 (1890) 1-4.
- 26 "Über die Theorie der Lösungen", Verhandl. Naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, N.F. 4, H.5 (1892) 587-617.
- 27 "Die Beziehungen zwischen der Raumerfüllung fester und flüssiger Körper und deren chemischer Zusammensetzung", Kap.2 (S. 353-463) in: Graham-Otto's Ausführliches Lehrbuch der Chemie, Bd. I. §. Aufl., Abt. 3: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper (Braunschweig 1898).

Sonstige Quellen

- 28 M. Trautz, "August Friedrich Horstmann", Ber. Dt. Chem. Ges. 63A (1930) 61-86.
- 29 A. Horstmann, "Lebenserinnerungen eines Kurzsichtigen", Heidelberg 1925. Manuskript im Familienbesitz, 103 S.
- 30 A. Horstmann, [Referate], Ber. Dt. Chem. Ges. 23 (1890) 137.
- 31 Wilh. Ostwald, "Lebenslinien" (Berlin 1926), Bd. 1, S. 198.
- 32 A. Horstmann, Briefe an Wilh. Ostwald, 1880-1900. Archiv der Akademie der Wissenschaften, Berlin. Nachlaß Ostwald Nr. 1299, Dokumente 63/1-63/17.
- 33 A. Horstmann, [Ein Dankschreiben], Ber. Dt. Chem. Ges. 45 (1912) 3647.
- 34 Fr. Mohr, "Theorie der Dissociation oder Thermolyse", Ann. Chem. Pharm. 171 (1874) 361-379.
- 35 Ernst Cohen, "Jacob Henrik van't Hoff: Sein Leben und Wirken" (Leipzig 1912), S. 505-506.
- 36 Ibid., S. 213.
- 37 Max Planck, "Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren", Ann. Phys. Chem. 15 (1882), 446-475.
- 38 A. Kipnis, "Die Herausbildung der chemischen Thermodynamik", Rostocker Wissenschaftshistorische Manuskripte, H. 10 (1984) 45-61.
- 39 E. A. Guggenheim, "More about the laws of reactio rates and of equilibrium", J. Chem. Educ. 33 (1956) 544-545.
- 40 P. Walden, "Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge" (Stuttgart 1910), S. 110.