

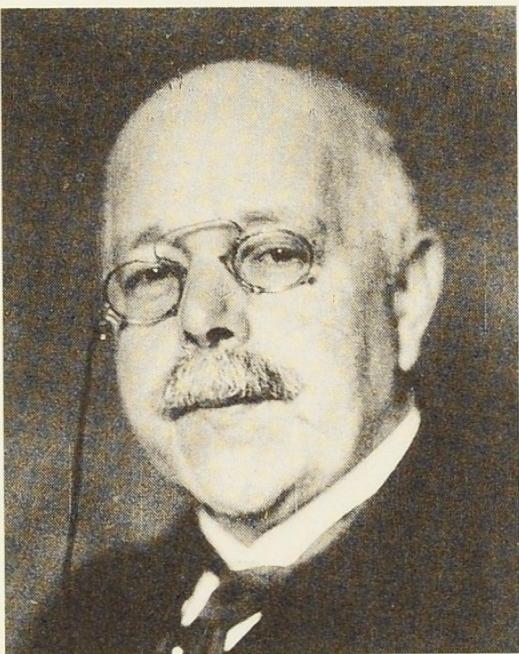
**OSTWALDS KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN**
Band 290

**Begründung
der
Theoretischen Chemie**

**von
Walther Nernst**

Verlag Harri Deutsch

**OSTWALDS KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN
Band 290**



Walther Nernst
1864 - 1941

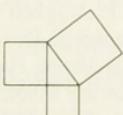
**OSTWALDS KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN
Band 290**

Begründung der Theoretischen Chemie

*Neun Abhandlungen
1889-1921*

von
Walther Nernst

Einleitung von
Hermann Berg



Verlag Harri Deutsch

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

ISBN 3-8171-3290-5

Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und das Speichern und die Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Der Inhalt des Werkes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

© Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH,

Frankfurt am Main, 2003

1. Auflage 2003

Druck: Rosch-Buch Druckerei GmbH, Scheßlitz

Printed in Germany

Inhalt

Einführung von Hermann Berg.....	1
Walther Nernst - Leben und Leistung	1
Anmerkungen	8

Walther Nernst Begründung der Theoretischen Chemie

I. Über freie Ionen von W. Ostwald, W. Nernst	
aus: Z. physik. Chem. 3 (1889) 120-130	13
II. Zur Theorie der Lösungen von W. Nernst	
aus: Z. physik. Chem. 38 (1901) 487-500	27
III. Erwiderung auf einige Bemerkungen der Herren	
Arrhenius, Kohnstamm, Cohen und Noyes von W. Nernst	
aus: Z. physik. Chem. 36 (1901) 596-604	45
IV. Über die elektrische Nervenreizung durch Wechselströme	
von W. Nernst, J.O.W. Barrat	
aus: Z. f. Elektrochem. 35 (1904) 664-668.....	57
V. Über das Ammoniakgleichgewicht von W. Nernst	
aus: Z. f. Elektrochem. 32 (1907) 521-524	67
Elektrischer Druck-Ofen	68
Bestimmung des Gleichgewichts.....	69
Thermodynamische Berechnung	71
Diskussion	72
VI. Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen	
Temperaturen. III. von W. Nernst	
aus: Berl. Berichte (1911) 306-315	79
VII. Untersuchungen über die spezifische Wärme.	
Zur Berechnung chemischer Affinitäten von W. Nernst	
aus: Berl. Berichte (1912) 1172-76	91

VIII. Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes von W. Nernst

Verlag W.Knapp (Halle/Sa) 1918, 31-80 und 127-215	99
Kap. IV Das Gesetz von Dulong und Petit.	116
Kap. V Spezifische Wärme der Gase	131
Kap. VI Formulierung des neuen Wärmesatzes.	140
Kap. VII Prinzip der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes	149
Kap. VIII Einige wichtige mathematische Formeln.	156
Kap. XII Einige spezielle Anwendungen des Wärmesatzes und der daraus abgeleiteten Näherungsformel.	160
Kap. XIII Theoretische Berechnung chemischer Konstanten	169
Kap. XIV Direkte Anwendung des Wärmesatzes auf Gase.	193
Kap. XV Verallgemeinerte Behandlung der Thermodynamik kondensierter Systeme	214
Kap. XVI Einige historische und sachliche Nachträge . .	232
Anhang	247
Verzeichnis der thermodynamischen Arbeiten des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Berlin (1906-1916)	248

IX. Einleitung in einige Grundprinzipien der jetzigen

Naturforschung von W. Nernst

Verlag F. Enke, Stuttgart, 1921, 1-45.	257
--	-----

Einführung

„Nichts ist praktischer als Theorie.“

Walther Nernst – Leben und Leistung

Walter NERNST entstammt einer bürgerlichen Familie. Am 25. Juni 1864 in Briesen (Westpreußen) geboren, verlebte er mit zwei Schwestern und einem jüngeren Bruder eine glückliche Schulzeit im humanistischen Gymnasium von Graudenz. Jedoch verlor er früh seine Eltern und wuchs daher bei seinen Großeltern in ländlicher Umgebung auf.

Das Lehrbuch für Physik 1889 von Jacob HEUSSI begeisterte ihn schon frühzeitig in Richtung seines Lebensberufes. Nach dem Abitur 1882 begannen seine studentischen Wanderjahre zu physikalischen Instituten in Zürich, Berlin, Graz, Würzburg. Den stärksten Einfluss auf seine Entwicklung hatten in dieser Zeit die Physiker H. F. WEBER, L. BOLTZMANN, Fr. KOHLRAUSCH, A. v. ETTINGHAUSEN, die Chemiker H. LANDOLT und J. WISLICENUS sowie die Mathematiker H. STREINTZ, F. PRYM und A. MEYER. In dieser Periode lernte er auch L. MEITNER, S. ARRHENIUS, W. OSTWALD, E. FISCHER kennen, denen er später wieder begegnete. Damals galt sein Interesse der durch S. ARRHENIUS und J. VAN'T HOFF begründeten Ionentheorie sowie dem „Aufreten elektromotorischer Kräfte in Metallplatten, welche von einem Wärmestrom durchflossen werden und sich im magnetischen Feld befinden“ (mit A. v. ETTINGHAUSEN, Wied. Ann. 299 (1886) 343). Dabei handelt es sich um einen modifizierten „Hall - Effekt“, heute bekannt als „NERNST - Effekt“. Unter Verwendung verschiedenartiger Metallplatten ergab sich eine Fülle von Resultaten, die sogar L. BOLTZMANN zu weiteren Überlegungen anregten (Wien. Ber. 94 (1886) 644). Ein Jahr spä-

ter promovierte NERNST 1887 in Würzburg bei KOHLRAUSCH im Alter von 22 Jahren. Es folgte die Leipziger Periode als Assistent bei Wilhelm OSTWALD im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität. Obwohl NERNST nur minimale chemische Erfahrungen mitbrachte, musste er zunächst die Bildungswärmen von Quecksilberverbindungen kalorimetrisch bestimmen, wodurch er die Theorie von HELMHOLTZ bestätigen konnte (Z. f. phys. Chem. 2 (1888) 23). Doch bald darauf konnte er sich wieder der Leitfähigkeit (Z. f. physik. Chem. 2 (1888) 948) und den galvanischen Zellen widmen (Z. f. physik. Chem. 4 (1889) 129), worauf seine Habilitationsschrift 1889 basierte. Zwischendurch stand er bei seinem Erholungsurlaub in Heidelberg (September 1889) im Gedankenaustausch mit S. Arrhenius. Gemeinsam mit Ostwald versuchte NERNST, den Physiker August KUNDT (Berlin) experimentell von der Existenz positiver Ionen (Protonen) in saurer Lösung zu überzeugen, woraus die einzige gemeinsame Publikation resultierte („Über freie Ionen“, Z. f. phys. Chem. 3 (1889) 120, I). Danach kühlte sich ihr Verhältnis ab, was wohl daran gelegen haben mag, dass NERNST eigene theoretisch motivierte Wege ging und Antiatomismus sowie Ostwalds Energetik ablehnte. Als Krönung seiner Leipziger Zeit ist die umfassende NERNST'sche Gleichung anzusehen (Habilschrift, Leipzig 1889). Diese setzt osmotischen Ionendruck und Lösungsdruck der Elektrodenmetalle in Beziehung zum elektrischen Potential (II), welche Vorstellung er auch verteidigen musste (III). In heutiger Schreibweise gilt seine Gleichung auch für Redoxsysteme und beeinflusste so die Polarographie (vgl. Ostwalds Klassiker 266):

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{0x}}{c_{red}}$$

mit E Potential (elektromotorische Kraft in Volt), E_0 Normalpotential, R Gaskonstante, T absolute Temperatur, F Faraday - Konstante, z Ladung, c Konzentrationen (Aktivitäten) des oxidierten, reduzierten Moleküls.

Ostern 1890 wurde NERNST von Eduard RIECKE als Assistent-Professor nach Göttingen berufen, wo er Verbindungen zu BOLTZMANN, ARRHENIUS und VAN'T HOFF wieder aufnahm. Sein Hauptinteresse galt Lösungstheorie (II), Osmose, elektrolytische Dissoziation, Thermochemie, worüber er zunächst in der aufstrebenden „Zeitschrift für Physikalische Chemie“ (Leipzig) publizierte. Für den Fall angrenzender nichtmischbarer Lösungsmittel A und B fand er für die Verteilungskonzentrationen c einer Substanz zwischen beiden: $c_A/c_B = K$, bekannt als NERNST'scher Verteilungssatz. In Zusammenhang damit schlug er eine neue Methode zur Bestimmung des osmotischen Druckes vor. In den fruchtbaren Göttinger Jahren beschäftigten ihn gültige Beziehungen zwischen Molekulartheorie und Thermodynamik, zum Beispiel Molekulargewicht, Gefrierpunkterniedrigung, Löslichkeit, Osmose (vgl. mit Diffusion und dem Turgor einer Pflanzenzelle), Elektrolysen (Abscheidung von Metallgemischen), Physiologie. Es entstand 1893 sein „Lehrbuch der Theoretischen Chemie“ (IX), das bis 1921 10 Auflagen hatte. Darin standen physikalische Bestimmungsmethoden (V), zum Beispiel für Gleichgewichte, Nervenanregung und -leitung (IV), im Vordergrund, wie sie besonders in den Instituten von KOHLRAUSCH und BOLTZMANN praktiziert wurden.

Auf NERNSTS theoretische Entwicklung hatte der Austausch mit Max Planck eine tiefgreifende Bedeutung, nachdem letzterer zwei Arbeiten publiziert hatte: „Über die Erregung von Electrizität und Wärme in Electrolyten“ (Wied. Ann. 39 (1890) 161-186) und „Über die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Electrolyte“ (Wied. Ann. 40 (1890) 561-576), die direkt die Ergebnisse von NERNST betrafen. Obwohl grundsätzlich in ihren Resultaten übereinstimmend, entstanden Prioritätsfragen hinsichtlich der theoretischen Formulierungen und deren Gültigkeitsgrenzen. So kritisiert NERNST besagte Publikationen in „Über die Potentialdifferenz verdünnter Lösungen“ (Wied. Ann. 45 (1882) 360-369) sinngemäß: Ich erkenne an Herrn PLANCKS außerordentlich vollständige und elegante Lösung des Problems für den Fall der vollständigen Dissoziation des Elektrolyten. Jedoch kann ich nicht erkennen, dass es mehr als eine Erweiterung meiner Theorie in spezieller Richtung

ist. Dagegen konstatiert PLANCK in Bemerkungen über das CARNOT-CLAUSIUS'sche Prinzip (Wied. Ann. 46 (1892) 162-166): „Nur wenn man den osmotischen Druck als eine Konsequenz des 2. Hauptsatzes betrachtet, werden unsere beiden Wege identisch, anderenfalls nicht, was ich als fundamental betrachte.“

Schließlich resultierte daraus die für Membranbiophysik fundamentale NERNST-PLANCK-Gleichung für den Fluß J eines Ions

durch die Membran $J = \frac{uc}{F} \left(RT \frac{d(\ln c)}{dx} + zF \frac{d\Phi}{dx} \right)$ bestehend aus dem

Diffusionsanteil infolge des Konzentrationsgradienten (u -Ionenbeweglichkeit) und dem 2. Term mit dem elektrischen Gradienten (Φ – inneres Potential). Im Gleichgewicht ($\Delta J = 0$, d. h. kein Ladungstransport) entsteht daraus für das Transmembranpotential eine Form der bereits erwähnten NERNST-Gleichung.

Ab 1906 in Berlin als Landolts Nachfolger am 2. Chemischen Institut – umbenannt in Physikalisch-Chemisches Institut – studierte NERNST das Materieverhalten bei hohen und tiefen Temperaturen insbesondere durch Bestimmung der Leitfähigkeit und der spezifischen Wärmen (VI, VII). Er konnte sich dabei auf Ergebnisse von H. WEBER, H. RUBENSTEIN, W. WIEN, O. LUMMER, E. PRINGSHEIM, G. BREDIG, VAN'T HOFF, P. PASCHEN, A. EINSTEIN u. a. stützen.

Im Bemühen, chemische Gleichgewichte vorherzusagen, hielt er es für erforderlich, die spezifischen Wärmen bei tiefsten Temperaturen zu bestimmen und postulierte (1906) für $T = 0$ K, dass die Änderungen von freier Energie A und innerer Energie U gleich seien:

$$\lim dA/dT = \lim dU/dT \text{ (für } T = 0\text{),}$$

gültig als NERNST'sches Wärmethorem (3. Hauptsatz der Thermodynamik) für homogene flüssige und feste Körper (VIII).

M. PLANCK gab ihm 1911 die allgemeine Form $S = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$,

wonach die Entropie S bei $T = 0$ K Null wird. (M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik, W. de Gruyter, 1954, 10. Auflage).

Damit konnten nach der Erweiterung für gasförmige Körper die Erklärungen für frühere Befunde gegeben werden.

Mit außergewöhnlichem experimentellen Geschick und der Entwicklung eleganter Apparaturen (kalorimetrische Bombe bis 20 K nutzbar, ein Platinthermometer, außerdem eine Mikrowaage bis 1 µg, ein Spektralphotometer mit 2 Lichtquellen, einen Vorläufer der „stopped flow“-Apparatur für Gleichgewichtsbestimmungen) hat er sein Theorem bestätigen können, wobei er von dem Tieftemperaturspezialisten H. KAMERLINGH ONNES, der die Superkonduktivität entdeckte, unterstützt wurde.

Auf dem 1. Internationalen Solvay-Kongress 1911 in Brüssel, angeregt durch NERNST, konnte er seine Ideen mit PLANCK, EINSTEIN, LORENTZ, RUBENS und weiteren 17 prominenten Physikern diskutieren, wobei die Quantentheorie der Strahlungsgesetze (vgl. Ostwalds Klassiker, Bd. 206) im Mittelpunkt standen. Ausgehend davon versuchte NERNST mit seinen Schülern A. EUCKEN, N. BJERRUM, O. SACKUR und weiteren 20 Doktoranden das Quantenprinzip als Brücke zwischen Thermodynamik und Kinetik zu entwickeln (VIII, IX) und durch experimentelle Studien der spezifischen Wärme, Verdampfungswärme, Leitfähigkeit und Strahlung zu testen. Allerdings erinnerte er nochmals an die klassische Denkweise mit „Über einen Versuch, von quantentheoretischen Betrachtungen zur Annahme stetiger Energieänderungen zurückzukehren“ (Verl. D. Deutsch. Physikal. Ges. 18 (1916) 83).

Die internationale Anerkennung seiner Forschungen ließ lange auf sich warten, obwohl NERNST schon 1905 für den Nobelpreis nominiert worden war. Teilweise waren es politische Gründe, aber auch persönliche seitens S. ARRHENIUS, dass erst am 10. November 1921 der Preis in Chemie für 1920 an NERNST „für seine thermochemischen Arbeiten“ – jedoch unter Weglassung „mit spezieller Bedeutung für (sein) Wärmetheorem“ – verliehen wurde. Zu dieser Zeit hatte er drei wichtige Funktionen inne:

Direktor des Chemischen Institutes;

Rektor der Universität Berlin;

Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (1922-1924), einem Zentrum der Forschung und Standardisierung.

Nach diesem Höhepunkt seiner Karriere machte sich NERNST generelle Gedanken über die Bedeutung der Naturwissenschaften, zum Beispiel in „Das Weltgebäude im Lichte der neuren Forschung“ (J. Springer, Berlin, 1921). Besonders reizte die Widerlegung der Vorstellung des „Wärmetodes“ als Konsequenz des 2. Hauptsatzes, indem er in seinen astrophysikalischen Betrachtungen den stationären Zustand des Weltalls nachzuweisen versuchte: „Physico-chemical considerations in astrophysics“ (J. of the Franklin Institute 206 (1928) 135). Weiterhin reflektierte er über die Transformation Materie ↔ Energie, angeregt durch EINSTEIN.

Sein Hang für apparative Entwicklungen ließ ihn 1930 ein elektrisches Klavier erfinden, das gleichzeitig ein neuartiges musikalisches und ein „elektronisches“ Instrument war.

Nach seiner Emeritierung 1933 zog sich NERNST mit seiner Frau Emma und den drei Töchtern (beide Söhne waren im Krieg geblieben) auf sein Landgut Ober-Zibelle bei Bad Muskau zurück. Zuweilen besuchte er von dort noch die Sitzungen der Preußischen Akademie der Wissenschaften in Berlin. Seinen 75. Geburtstag feierte er mit wenigen Freunden wie Max von LAUE und Peter DEBYE, dessen Laudatio die Hauptstationen:

Elektrolytik in der Jugend,
Wärmetheorem im Mannesalter,
Kosmologie als Abschluß

hervorhob.

Walther NERNST verstarb am 18. November 1941, leider ohne seine Memoiren oder den Schriftwechsel zu hinterlassen.

Walther NERNST zählt zu den bedeutendsten Physikochemikern während der revolutionärsten Phase unseres physikalischen Weltbildes von 1890 bis 1930. Seine Leistungen und sein Leben sind eingehend dargestellt von:

Kurt Mendelsohn: The world of Walther Nernst. The Rise and Fall of German Sciences (1864-1941), McMillan, London 1973

Werner Haberditzl: Walther Nernst und die Traditionen der physikalischen Chemie an der Berliner Universität in Forschen und Wirken. Festschrift zur 150. Jahresfeier der Humboldt-Universität zu Berlin 1810-1960, Vol. 1, VEB Deutscher Verlag d.

Wissenschaften (Berlin), 1960, 401

Erwin Hiebert: Nernst and Electrochemistry. Proceedings of the
Electrochemical Society, Vol. 78, Princeton, N. J. 1978, 180

Diana Kormos Barkan: Walther Nernst and the Transition to
Modern Physical Science, Cambridge Univ. Press, 1999
(ISBN 0521 444 56 x)

Letztere Biographie dokumentiert auf 288 Seiten ebenfalls die
Beziehungen zu seinen wissenschaftlichen Zeitgenossen und deren
Beiträge zum physikalischen Weltbild als Basis heutiger Erkennt-
nisse.

Hermann Berg, Jena 2002

Für vielfältige Anregungen und Bereitstellung der Literatur
danke ich Frau Gretel Brauer und Herrn Dr. Hansel vom Wilhelm
Ostwald Archiv, Großbothen

Anmerkungen

Aus dem großen Fundus der Veröffentlichungen von NERNST und seinen Schülern (vgl. den Anhang von VIII) wurden neun typische in Originalschreibweise ausgewählt, die im Zeitraum 1889 bis 1921 entstanden sind. Sie zeichnen sich alle durch einen präzisen Stil aus, wobei Formelausdrücke – mit Ausnahme von Publikation I – bevorzugt werden.

- I Experimentelle Einzelheiten aus den Anfängen der Elektrochemie werden geschildert, womit die Dissoziation von KCl nachgewiesen wird und damit die Auffassung von L. SOHNCKE über Lösungsgleichgewichte – ebenfalls Z. f. phys. Chem. 3 (1889) 8 – widerlegt ist.

Während hier das quecksilbergefüllte Kapillarelektrometer nach Lippmann und die Kalomelelektrode eingesetzt wurden, benutzte W. Ostwald auch das aus einer Kapillare tropfende Quecksilber:

– On electrodes with dropping mercury (Phil. Mag. Ser. 5.-27 (1889), 167, 365-366),

– Über Tropfelektroden (Z. physik. Chem. 3 (1889) 354-358).

Erst 23 Jahre später wurden aus Stromspannungskurven die analytischen Möglichkeiten der tropfenden Quecksilberelektrode durch Jaroslav Heyrovský in Prag entwickelt, jedoch erst 1959 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet (vgl. Ostwalds Klassiker Bd. 266: Heyrovský, Polarographie (1985)).

- II NERNSTS Theorie steht im Zusammenhang mit den Experimenten von Publikation I und vergleicht mit der Theorie von JAHN (Z. physik. Chem. 37 (1901) 490). Sie basiert auf den partiellen Dampfdrucken der Komponenten in Lösung und Gasraum, wobei letzterer als mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel zu betrachten ist. Daraus leiten sich ab:

osmotischer Druck

Gefrierpunktserniedrigung

chemisches Gleichgewicht

Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung

Verdünnungswärme

elektromotorische Kraft (NERNST-Gleichung).

Bei Letzterem widerlegt NERNST eine Formel von ARRHENIUS, was nicht nur zum Streit (vgl. Nachtrag), sondern auch zur Entzweiung führte.

- III Diese Erwiderungen sind typisch für die damals in Zeitschriften übliche „Streitkultur“. Das frühere Einvernehmen mit ARRHENIUS scheiterte letztlich an Fehlinterpretationen der NERNST'schen Gleichung (Z. physik. Chemie 36 (1901) 28), die ausführlich widerlegt werden. Kürzere Entgegnungen fand NERNST für KOHNSTAMM, die Gültigkeit des NERNST'schen Verteilungssatzes betreffend, sowie für COHEN, der die Bildungswärmen von Zinksulfat im Clark-Element bezweifelte. Gegen Herrn NOYES, der eine Darstellung zum Beispiel der Dampfdruckisothermen in der „Theoretischen Chemie“ bemängelte, musste sich NERNST verwahren.
- IV Ähnlich wie OSTWALD (vgl. Ostwalds Klassiker, Bd. 257) zeigte auch NERNST Interesse für Übertragung von Thermodynamik und Elektrochemie auf physiologische Prozesse. In dieser frühen Studie macht er sich Gedanken über die Leitfähigkeit von Nerven und lässt Experimente mit Muskeln als Reizanzeige durchführen bei Wechselströmen bis zu 2000 Hz. Aus den Messwerten in Tabellen 1-3 geht eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit seiner einfachen Theorie hervor. Diese quantitativen Ergebnisse können zu den frühesten physiologischen Untersuchungen gezählt werden. Erst 33 Jahre später ergaben ähnliche Untersuchungen (A. Hill, R. Fullerton, B. Katz, D. Solandt: Nerve excitation by alternating current. Proc. R. Soc, London, Ser. B 121 (1937) 74-132) eine Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Frequenz.
- V Mit Hilfe eines rationellen elektrischen Druckofens wurde das Ammoniakgleichgewicht bestimmt, das heißt Gleichgewichtskonstante und Wärmetonung. Die technische Bedeutung dieser

Ergebnisse regten eingehende Diskussionen mit F. HABER (Karlsruhe) an, der bereits eine Reihe von Katalysatoren auf anderem Wege getestet hatte (vgl. den Diskussionsanhang).

- VI Mit größter Akribie widmete sich NERNST der Bestimmung der spezifischen Wärme von Metallen und Verbindungen bis herab zur Temperatur des siedenden Wasserstoffes, da sie doch die Grundlage seines „Wärmesatzes“ bilden. Zwischen $T = 23\text{ K}$ und $T = 86\text{ K}$ ergab sich eine „harmonisch“ verlaufende Kurvenschar von Pb, Ag, Zn, Cu, Al mit nur 1 - 2 % Fehlern. Damit wurde nicht nur die EINSTEIN'sche Formel für die Atomwärme partiell bestätigt, sondern es konnte auch die Formel von LINDEMANN (Phys. Zeitschr. 11 (1910) 609) in guter Näherung herangezogen werden. Alle diese Ergebnisse eigneten sich zur Begründung des „Wärmetheorems“, indem für $T = 0\text{ K}$: $\lim \frac{dU}{dT} = 0$ wird.

- VII In Erweiterung von VI und der 4 Fortsetzungen bringt dieser Beitrag zunächst die Feststellung, dass gegenüber der LINDEMANN-Formel die von P. DEBYE für U und folglich auch A (chemische Affinität) bei tiefen Temperaturen wesentlich genauer den Verlauf wiedergibt. Am Beispiel des Jodsilbers zeigt er explizit auch anhand von Tabellen die zum Teil geringen Unterschiede zu früheren Berechnungen auf.

- VIII Hierin werden die wichtigsten Passagen seines Hauptwerkes zum neuen Wärmegesetz vorgestellt. Der erste Abschnitt (S. 31-80) behandelte Bau und Betrieb des Vakuumthermometers. Dessen Präzision wird aus der Vergleichstabelle zu KAMERLINGH-ONNES (S. 43) deutlich. In Kapitel IV werden die spezifischen Wärmen und deren formelmäßige Behandlung dargestellt. So wird der Verlauf von C_p bei tiefen Temperaturen (vgl. VI) nach den Formeln von LINDEMANN-NERNST mit denen von EINSTEIN und DEBYE (T^3 -Gesetz) zu Gunsten des Letzteren verglichen. Hierbei hat die genaue Bestimmung von

$h\nu\frac{N}{R}$ (S. 49 und 55) eine wichtige Funktion (N-Zahl der Atome pro Grammatom; ν -Schwingungszahl des Atoms; h -Plancksche Konstante), was für Gase (Kapitel V) ausführlicher auch durch quantentheoretische Betrachtungen erläutert wird.

In Kapitel VI erfolgt die Ableitung des neuen Wärmesatzes unter mehreren Gesichtspunkten. Zur Veranschaulichung dient das Diagramm Figur 11. Bemerkenswert ist ferner, dass NERNST – angeregt durch PLANCK – eine Ableitung unter Einführung der Entropie S S. 72 angibt:

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T} \quad (S = 0 \text{ für } T = 0),$$

wobei weiterhin für jede Temperatur generell gilt: $S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$.

Aus diesen einfachen fundamentalen Formeln und dem Prinzip der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes entwickelte NERNST ab Kapitel XII (S. 127) eine Fülle von Folgerungen und Anwendungen: thermodynamische Messungen, elektrochemische Elemente, photochemische Reaktionen (Photolyse von HBr) sowie die Berechnung chemischer Konstanten, Integrationskonstanten für Dampfdruckformeln, einschließlich der experimentellen Prüfungen. Dabei interessieren ihn besonders Gase, ihre Zustandsgleichungen und ihre Entartung. Den Abschluss bilden einige Gedanken zur Beziehung des Wärmesatzes zur Quantentheorie und zu Diskussionen mit Richards, Polanyi, Czukor, Stern und Einstein.

Auf Seite 231 verneint Nernst die Auffindung weiterer Wärmesätze, regt aber die weitere Erforschung der spezifischen Wärmen an. Seine scharfsinnige Entwicklung des Wärmesatzes ist ein glänzendes Beispiel für eine allseitige didaktische Darstellung einer Theorie.

Der Anhang enthält ein aufschlussreiches Verzeichnis der Publikationen aus dem Berliner Institut 1906-1916.

- IX Diese Einleitung zum grundlegenden Lehrbuch der Theoretischen Chemie vermittelt einen generellen Überblick zum Bestand an Resultaten, Theorien und Denkweisen einerseits und zu ersten Umstürzen im Weltbild der Naturwissenschaften zu Beginn des 20. Jahrhunderts andererseits. Dabei führt NERNST den Leser naturgemäß auf seinen Wärmesatz hin. Die Tabelle der damals bekannten Elemente (Atomgewichte bezogen auf O = 16,000) enthält nur deren 86. Der Lichtäther diente damals trotz revolutionärer Erkenntnisse von MINKOWSKI, EINSTEIN, LAUE weiterhin zum Verständnis im Lehrbuch, während die Relativitätstheorie darin nur kurz erwähnt wird. Dennoch behielt dieses Lehrbuch noch längere Zeit seine herausragende Stellung bei.

I. Über freie Jonen

Von

Wilhelm Ostwald und Walther Nernst

Die von CLAUDIUS eingeführte Annahme, dass in elektrolytisch leitenden Flüssigkeiten ein Teil der elektrolytischen Moleküle in die Jonen zerfallen sei, hat bekanntlich in neuerer Zeit von S. ARRHENIUS insofern eine Entwicklung erfahren, als er den Bruchteil der Gesamtmenge des Elektrolyts bestimmen lehrte, welcher unter gegebenen Verhältnissen in Jonen zerfallen ist. Als übereinstimmendes Ergebnis einer ganzen Anzahl verschiedener Bestimmungsmethoden stellte sich heraus, dass nicht, wie bisher angenommen war, ein verschwindend kleiner Anteil des Elektrolyts die Zerlegung erfährt, sondern dass bei den meisten Neutralsalzen, sowie den starken Säuren und Basen umgekehrt nur ein kleiner Bruchteil unzerlegt in der Lösung existiert, während die Hauptmenge sich in Jonen zu spalten pflegt.

Während man mit der älteren unbestimmten Theorie sich so gut wie ausnahmslos einverstanden erklärt hat, stösst die neuere bestimmte Form derselben immer noch auf Widerspruch. Zwar ist durch einen von uns¹ der Nachweis geführt worden, dass man in elektrostatisch geladenen Elektrolyten freie Jonen annehmen muss, wenn man sich nicht mit den Grundgesetzen der Elektrizitätslehre in Widerspruch setzen will, doch ist die Möglichkeit der experimentellen Ausführung des dort angegebenen Versuchsschemas uns gegenüber gesprächsweise von so massgebender Seite in Zweifel gezogen worden, dass wir es für unsere Pflicht gehalten haben, auch in experimenteller Richtung jeden möglichen Zweifel zu entfernen.

1 Diese Zeitschrift 2, 271. 1888.