

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes

Nernst, Walther

Halle (Saale), 1918

Kapitel XVI. Einige historische und sachliche Nachträge

der beiden identischen Größen U_0 und A_0 (Nullpunktsenergie, potentielle Energie) zur größeren Klarheit zu gelangen, in welcher letzterer Richtung meine mehrfach erwähnte Arbeit (108) vielleicht einen ersten Versuch bildet.

Kapitel XVI.

Einige historische und sachliche Nachträge.

In den vorhergehenden Kapiteln habe ich mich vorwiegend, wenn auch keineswegs ausschließlich, auf die Besprechung der Ergebnisse beschränkt, zu denen meine Mitarbeiter und ich gelangt sind; der Vollständigkeit willen wird es erwünscht sein, wenn wir in diesem Nachtragskapitel noch kurz auf die Arbeiten einiger anderer Autoren eingehen.

1. Zur Vorgeschichte des Wärmesatzes. Im ersten Kapitel habe ich mich bereits bemüht, die Entwicklung des neuen Wärmesatzes historisch zu schildern, d. h. diejenigen Arbeiten anzugeben, denen ich in meinen jahrelangen Vorarbeiten wichtige Anregungen verdanke.

Hier möchte ich noch besonders auf das bekannte ausgezeichnete Werk von Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen (1905), aufmerksam machen, das allerdings erst erschien, als meine Vorarbeiten im wesentlichen abgeschlossen waren. In diesem Werke wird besonders eindringlich auf die Wichtigkeit der Integrationskonstanten bei Gasgleichgewichten hingewiesen, deren Wesen dann unser Wärmesatz aufklärte.

Absichtlich nicht erwähnt habe ich eine Arbeit von Th. W. Richards,¹ weil ich ihrem thermodynamischen Inhalt infolge seiner Unklarheit und Unrichtigkeit keinerlei Einflüsse auf meine Überlegungen einräumen darf, obwohl van't Hoff bemerkt, daß er zu seiner, von mir S. 7 besprochenen, wenn auch prinzipiell kaum einwandfreien, so doch höchst anregenden Arbeit durch die eben erwähnte Veröffentlichung von Richards veranlaßt sei.

In meiner Silliman lecture habe ich S. 56 mich mit letzterer folgendermaßen auseinandergesetzt: „In 1902 a very interesting paper was published by Th. W. Richards on ‘The relation of changing heat capacity to change of free energy, heat of reaction, change of volume, and chemical affinity’, in which he pointed out very clearly that the question whether $A > U$ or $U > A$ above absolute

1) Zeitschr. physik. Chem. **42**. 129 (1903).

zero (where $A=U$), depends upon whether the heat capacity is increased or decreased by the chemical process, and I am very glad to be able to state that our formulas agree qualitatively in many cases with the conclusions of Richards. I do not wish to enter here into a discussion of the differences in the quantitative relations.“

Ich war der Meinung, daß niemand, der diese Zeilen aufmerksam liest, meine Auffassung verkennen könnte, daß trotz vieler anregender Gedanken der Richardschen Arbeit entweder die thermodynamischen Sätze des Herrn Richards oder die meinigen verfehlt sein müßten, da ich doch die teilweise qualitative und die fehlende quantitative Übereinstimmung hervorhob; eine eindeutige und präzise Schlußfolgerung zeichnet bekanntlich die Thermodynamik ganz besonders aus.

Nun behauptet Richards¹ neuerdings, ich hätte damit die Identität seiner älteren und meiner späteren Auffassung zugegeben; daraus scheint mir hervorzugehen, daß Richards weder den Sinn obiger Zeilen noch meinen Wärmesatz überhaupt richtig verstanden hat. Und da er obenein noch hinzufügt:

„All these ideas was afterwards (1906) adopted unchanged by Nernst in his developement of the ‘Wärmethorem’ usually named after him“,

so bin ich allerdings gezwungen, die Arbeit des Herrn Richards einer Kritik zu unterziehen. Ich hielt eine solche angesichts der Klarheit der Sachlage bisher für entbehrlich und glaubte, um überflüssige Polemik zu vermeiden, mich auf meine obigen Bemerkungen beschränken zu können. Durch den oben von Richards erhobenen Anspruch auf meinen Wärmesatz bin ich jedoch zu einer Erwiderung gezwungen.

Um die Frage der Beziehung zwischen maximaler Arbeit A und Wärmeentwicklung U zu beantworten, verzichtet Herr Richards auf die Anwendung des zweiten Wärmesatzes überhaupt und glaubt mit dem ersten Wärmesatz auskommen zu können, was Jeden, der die klassische Thermodynamik kennt, von vornherein stutzig machen wird. Herr Richards gewinnt durch die Betrachtung eines von ihm, wie mir scheint, sehr unklar beschriebenen Kreisprozesses lediglich mit Hilfe des ersten Wärmesatzes die Beziehung

$$(R!) \quad U = A + E - E'$$

1) Journ. of Amer. chem. Soc. 36. 2433 (1914).

(E Wärmeinhalt vor, E' nach der Umwandlung). Diese Gleichung ist aber natürlich unzutreffend; richtig muß sie lauten (Gesetz von Kirchhoff):

$$U = U_0 + E - E',$$

worin U_0 die Wärmeentwicklung beim absoluten Nullpunkt bezeichnet. Nach dem zweiten Wärmesatz kann man dafür bekanntlich auch A_0 einsetzen.

Ich möchte dem Leser dieses Buches die Aufzählung einer Reihe weiterer thermodynamischer Seltsamkeiten und Unklarheiten ersparen, zu dem Richards mit Hilfe seiner Formel (R!) gelangt und die ihn schließlich zu der Behauptung führen, die Änderung der freien Energie sei überhaupt gar nicht das Maß der chemischen Affinität: „Wenn sich die Wärmekapazität während der Reaktion vermindert, ist die freie Energie kleiner als die Affinität und umgekehrt“ (sic!).

Herr Richards hält sich auf Grund der besprochenen Arbeit offenbar für den eigentlichen Entdecker meines Wärmesatzes, obwohl zwischen seinen Formeln und den meinigen nicht die geringste Gemeinsamkeit besteht. Auch wenn er, wie kaum zu bezweifeln, den Sinn meiner Gleichungen in keiner Weise verstanden hat, so hätte ihn eigentlich folgender Umstand bedenklich machen sollen.

Van't Hoff gelangte, als er den Ausführungen von Richards eine auch nur einigermaßen klare Form zu geben sich bemühte, in seiner S. 7 besprochenen Arbeit bekanntlich 1904 zu dem Resultat

$$\lim \frac{dA}{dT} = \pm \infty \text{ (für } T = 0),$$

während ganz im Gegensatz mein Wärmesatz lautet

$$\lim \frac{dA}{dT} = 0 \text{ (für } T = 0);$$

dabei ist noch zu betonen, daß Richards niemals gegen das van't Hoffsche Resultat Einspruch erhoben hat.

Noch 1914 stellt Herr Richards (l. c.) es als sicher hin, daß im Sinne seiner bereits oben von mir erwähnten Regel, falls Konzentrationseffekte vermieden werden, A größer sei als U , wenn die Wärmekapazität der reagierenden Stoffe nach der Reaktion größer ist, als vorher, und umgekehrt. Auch hier befindet sich Richards in einem Irrtum. Diese Regel trifft wohl sehr häufig, aber keineswegs überall zu. Die Regel würde bedeuten, daß wenn U mit der Temperatur zunimmt, die Beziehung bestehen müßte $A < U$ und umgekehrt. Betrachten wir aber das Diagramm Fig. 16 S. 92, so

sehen wir, daß zwar bis etwa $T = 125^{\circ}$ die Regel zutrifft, nicht mehr aber oberhalb dieser Temperatur. An der Sicherheit der Messungen kann in diesem Falle wohl kaum gezweifelt werden.

Um noch ein zweites sehr einfaches Beispiel zu nennen, so ist bei der Verwandlung von Quarzglas in kristallisierten Quarz sicherlich U größer als A . Bei tiefen Temperaturen ist denn auch im Sinne der Regel von Richards die spezifische Wärme von Quarzglas merklich größer als von Quarz. Bei höheren Temperaturen, bereits sehr deutlich bei $T = 400^{\circ}$, ist aber das Umgekehrte der Fall und bei $T = 600^{\circ}$ ist der Unterschied schon ziemlich beträchtlich (vgl. Arbeit 47 S. 430). Daß oberhalb Zimmertemperatur Quarzglas eine kleinere spezifische Wärme besitzt als Quarz, hat übrigens noch kürzlich K. Schulz¹ durch eingehende Versuche bestätigt. Etwa bei Zimmertemperatur sind die spezifischen Wärmen der beiden Modifikationen einander gleich; hier müßte also nach Richards Gleichheit zwischen A und U herrschen, wovon natürlich keine Rede sein kann.

Vom Standpunkte meines Wärmesatzes sind alle diese Fragen außerordentlich einfach zu überblicken. Bei tiefen Temperaturen muß sich stets die A - und U -Kurve voneinander entfernen; hier gilt also die Regel von Richards. Bei höheren Temperaturen ist dies meistens auch noch der Fall, aber bisweilen, je nach dem durch Umstände mehr sekundärer Art bedingten Verhalten der spezifischen Wärmen, erreicht die U -Kurve ein Maximum bzw. Minimum und biegt dann um; dann aber gilt die Regel von Richards nicht mehr, der also hiernach nur eine ganz nebensächliche Bedeutung zukommt. Herr Richards verkennt die Sachlage also vollkommen, wenn er auf Grund dieser Regel auf meinen Wärmesatz auch nur entfernte Ansprüche erhebt.

2. Einige weitere Anwendungen des Wärmesatzes auf kondensierte Systeme. Die S. 93 besprochene Reaktion wurde in einer Arbeit von G. Jones und E. L. Hartmann², allerdings nicht mit der Vollständigkeit, wie von U. Fischer und später von Braune und Koref (S. 95), untersucht, indem diese Autoren sich darauf beschränkten, den Temperaturkoeffizienten der Kette



zu messen; mit Hilfe der Formel von Helmholtz berechnen sie für $T = 298$

$$U = 14570 \text{ cal.}$$

1) Zentralbl. f. Mineralogie und Geologie 1912. 481.

2) Amer. Chem. Soc. 37. 752 (1915).

Als Zweck ihrer Arbeit (ausgeführt im Laboratorium des Herrn Richards) betonen sie die Prüfung der Theorie des Herrn Richards über „die kompressiblen Atome“. Sie heben zugleich mit Recht hervor, daß obiger Wert um ca. 500 cal. kleiner sei, als mein Wärmethorem verlangt (15 014 nach S. 95).

Bezüglich des davon abweichenden Ergebnisses von Fischer betonen sie besonders, daß ihre Elemente konstanter gewesen seien; sie übergehen aber mit Stillschweigen, daß Fischer durch sorgfältige direkte thermochemische Messungen, die nach zwei verschiedenen Methoden erfolgten, seinen Wert auf ganz andere Weise verifiziert hat, ebenso äußern sie sich nicht zu den Resultaten von Braune und Koref, die Fischers Zahl durch direkte Bestimmung der Wärmetönung ebenfalls sehr nahe bestätigen konnten. — Angesichts der weitgehenden Schlüsse, die Jones und Hartmann ziehen, hätten sie meines Erachtens einer direkten thermochemischen Nachprüfung ihres U -Wertes nicht aus dem Wege gehen dürfen.

Bald darauf hat H. J. Taylor¹ obige Arbeit einer, wie mir scheint, sehr gründlichen und sachgemäßen Kritik unterzogen und insbesondere durch Untersuchung der Kette



neues experimentelles Material erbracht; aus dem Temperaturkoeffizienten leitet er den Wert

$$U = 11550 \text{ (ber. 11723)}$$

ab; die in Klammern daneben gesetzte Zahl folgt durch Anwendung meines Wärmesatzes, stimmt also innerhalb der Beobachtungsfehler. Ermittelt man den gleichen Wert aus den von Braune und Koref ausgeführten Bestimmungen der Bildungswärme von Bleijodid, so ergibt sich *

$$U = 11650;$$

unter Benutzung der auf elektrometrischem Wege durch Fischer gewonnenen Bildungswärme von Silberjodid und der Braune-Koref-schen Zahl von Bleijodid folgt

$$U = 11620,$$

während die Kombination der von Jones und Hartmann gewonnene Bildungswärme des Silberjodids mit dem Bleijodidwert von Braune und Koref

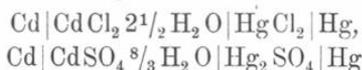
$$U = 12830$$

liefert. Der Umstand, daß letztere Zahl weit herausfällt, ist, zumal da die Zahl von Braune und Koref für Bleijodid in vorzüglicher

1) Ibid. 38. 2295 (1916).

Übereinstimmung (vgl. S. 98) auf zwei ganz verschiedenen Wegen, sowohl elektrometrisch wie thermochemisch, gewonnen wurde, ein weiteres starkes Argument für die Exaktheit der Arbeit von Fischer und gegen die Genauigkeit der Messung von Jones und Hartmann. Im Gegensatz zu diesen Autoren erklärt Taylor denn auch in seinem Schlußsatz die Ergebnisse „als günstig für das Nernst-Theorem, innerhalb der bisherigen Meßgenauigkeit der spezifischen Wärme“.

Dem gleichen Autor¹ verdankt man im Verein mit zwei Mitarbeitern eine Untersuchung der beiden Elemente



vom Standpunkte meines Wärmesatzes. Die Rechnungen wurden ganz analog der Behandlung des Clark-Elementes durch Pollitzer (S. 96) durchgeführt. Die U -Werte bei Zimmertemperatur ergaben sich aus dem hier besonders gut bekannten Temperaturkoeffizienten der beiden Elemente; neu gemessen wurden die spezifischen Wärmen der beiden Kadmiumsalze (vgl. auch nachfolgenden Abschnitt). Es ergab sich für $T=291$ für das erste Element

0,7236 Volt (gef.) und 0,7426 Volt (ber.)

und für das zweite (Weston-Element mit reinem Kadmium anstatt Amalgam)

1,072 Volt (gef.) und 1,071 Volt (ber.).

Die Übereinstimmung muß, besonders da die spezifischen Wärmen der beiden Kadmiumsalze nur bis zur Temperatur der flüssigen Luft herab gemessen wurden, als durchaus befriedigend angesehen werden. Erwünscht scheint noch eine nähere Diskussion der Frage, wodurch sich der kleine Temperaturkoeffizient des Weston-Elementes im Vergleiche zum Clark-Element erklärt und wie bei einer genaueren Berechnung der Einfluß der Verdünnungswärme beim kryohydratischen Punkt zu berücksichtigen ist. Der kryohydratische Punkt ergab sich beim Weston-Element zu $T=256^\circ$ (vgl. hierzu auch meine Bemerkungen S. 97 und Landolt und Börnstein, Tabellen S. 464 IV. Aufl.).

3. Zur Messung spezifischer Wärmen. In Ergänzung meiner Ausführungen S. 42 bis 44 sei noch auf die Untersuchung von Keesom und Kamerlingh Onnes² über die spezifischen Wärmen des Kupfers zwischen 14 und 90° (abs.) hingewiesen; hier ergibt

1) F. M. Seibert, G. A. Hulett, H. S. Taylor *ibid.* **39**. 38. (1917).

2) Sitzung der Kgl. Akademie zu Amsterdam vom 25. September 1915.

sich das Resultat, daß mit einer die Genauigkeit der Messungen nahe erreichenden Übereinstimmung die C_v -Werte sich durch den Wert $\beta\nu=315$ mit Hilfe von Debyes Formel darstellen lassen; dieser Wert ist aber identisch mit demjenigen, den ich aus meinen älteren, natürlich weniger genauen Messungen abgeleitet hatte (vgl. S. 44).

Ferner sei hier noch auf die neuen Messungen der spezifischen Wärme mit Hilfe des Vakuumkalorimeters hingewiesen, die wir bereits S. 190 erwähnten. Es wurde von den genannten Forschern im wesentlichen die gleiche Apparatur benutzt, die Schwers und ich beschrieben haben; die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Platindrahtes, durch den ein äußerst konstanter Strom ging, so daß der Widerstand nach der Potentialmethode mit Hilfe eines Kompensationsapparates gemessen werden konnte. Beim Heizen wurde zur Kontrolle der Zeitmessung ein Silbervoltmeter eingeschaltet; so zweckmäßig dies an sich ist, so glaube ich doch, daß in der Regel sich die Bestimmung der Dauer des Heizstromes hinreichend genau wird ausführen lassen, um die immerhin etwas umständliche Silberbestimmung entbehren zu können.

4. Zur praktischen Anwendung des Wärmesatzes. Als praktische Rechnungsregel für die Anwendung unseres Wärmesatzes haben wir S. 68 für die Gleichungen

$$(1) \quad A - U = T \frac{dA}{dT} \quad \text{und} \quad (35) \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = 0 \quad (\text{für } T=0)$$

uns der kurzen Schreibweise bedient

$$(39) \quad \dots \dots \dots A = -T \int \frac{U}{T^2} dT,$$

wodurch angegeben wird, daß der Ausdruck hinter dem Integralzeichen unbestimmt zu integrieren und die obere Grenze in den so gewonnenen Ausdruck einzusetzen sei.

Von sehr hervorragender mathematischer Seite wurde mir diese Bezeichnungsweise als mit dem Wesen der Integration nicht gut vereinbar bemängelt; die Berechtigung hiervon ist ohne weiteres zuzugeben, aber auf der anderen Seite arbeitet die durch Formel (39) gegebene Rechnungsregel vollkommen korrekt, so daß sie mir nicht unzulässig erscheint. Wie man sich an einem einfachen Beispiel, etwa den Formeln (41), überzeugen kann, ist eine untere Grenze im Integral der Gleichung (39) nicht angebar.

Wie mir Herr Professor Byk gelegentlich freundlich mitteilte, und wie man sich leicht überzeugen kann, genügt auch der Ausdruck¹

1) Vgl. hierzu auch Planck, Thermodynamik, 5. Aufl. S. 283, Formel (282).

$$A = U - T \int_0^T \frac{dU}{dT} \frac{dT}{T}$$

dem obigen Formelsystem (1) und (35); anstatt U treten hier hinter dem Integral nur die spezifischen Wärmen auf (vgl. Formel 29). Es wird aber, um den ganzen Verlauf der A -Kurve aus der U -Kurve zu gewinnen, die Anwendung von Gleichung (39) in der Regel den Vorzug verdienen.

Im Jahre 1915 haben die Herren Gans und Pereyra Miguez¹ einerseits, Herr Dräger² andererseits unabhängig und gleichzeitig einen Apparat beschrieben, welcher auf der S. 70 beschriebenen Konstruktion beruhend die A -Kurve automatisch zeichnet, wenn man die U -Kurve vom absoluten Nullpunkt aus mit dem Zeigerstift des Apparats nachfährt; auf diesen sehr scharfsinnig erdachten thermodynamischen Integrator sei hier noch besonders aufmerksam gemacht.

5. Wärmesatz und Quantentheorie. Im Kapitel VII haben wir gesehen, daß sich der neue Wärmesatz aus den beiden bekannten Wärmesätzen unter der Voraussetzung ableiten läßt, daß die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen mindestens von der ersten Ordnung gleich Null werden; letzteres Resultat folgt nun aber mit der Maßgabe, daß ein solches Nullwerden sogar mit erheblich höherer Ordnung stattfindet, aus der Quantentheorie, und zwar nicht nur für die festen Stoffe, sondern auch für Gase endlicher Konzentration. Damit ist denn auch erwiesen, daß der Wärmesatz zur Quantentheorie oder, richtiger ausgedrückt, zu jener Gruppe von Erscheinungen, die Planck durch seine Quantentheorie so überaus erfolgreich unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt gebracht hat, in einer engen Beziehung steht. In meinem Vortrage „Neuere Probleme der Wärmetheorie“ (48) habe ich darauf eingehender hingewiesen; Sackur³ und Jüttner⁴ haben spezielle Betrachtungen mitgeteilt, die auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen von der Quantentheorie zu unserm Wärmesatz führen.

Ich möchte mich hier damit begnügen, auf folgenden ganz allgemeinen Gesichtspunkt aufmerksam zu machen. Der Grundgedanke der Quantentheorie führt zu der Auffassung, daß jedes homogene System (Gas, Gasmisch, Kristall, Lösung usw.) durch

1) Physik. Zeitschr. **16.** 247 (1915).

2) Ibid. **16.** 295 (1915); vgl. auch Arbeit (102).

3) Ann. d. Phys. [4] **34.** 465 (1911).

4) Zeitschr. f. Elektrochemie **17.** 139 (1911).

Abkühlung in einen Zustand gelangen muß, in welchem, noch vor Erreichung des absoluten Nullpunktes, weitere Abkühlung keinen irgendwie nachweisbaren Einfluß mehr auf irgendeine Eigenschaft des betrachteten Systems ausübt. Dies gilt, wie die neueren Messungen teils erwiesen, teils wahrscheinlich gemacht haben, für das Volum, die Kompressibilität, den galvanischen Widerstand, die thermoelektrische Aktivität, die magnetische Suszeptibilität usw. [vgl. hierzu Nernst (62a)], es gilt vor allem auch für die thermodynamischen Funktionen U und A . Damit ist also unser Wärmesatz

$$\lim \frac{dU}{dT} = \lim \frac{dA}{dT} = 0 \quad (\text{für } T = 0)$$

sozusagen als Spezialfall eines viel allgemeineren Gesetzes hingestellt; freilich lassen sich, wie wir im Kapitel XV gesehen haben, aus diesem Spezialfall nicht nur die andern Fälle, sondern auch noch viele wichtige weitere Einzelheiten erschließen.

Eine sehr bemerkenswerte Anwendung der Quantentheorie auf den Energieinhalt eines Stoffes bei sehr hohen Drucken verdankt man M. Polanyi¹, der dabei zu dem Ergebnis gelangt, daß bei sehr hohen Drucken die spezifische Wärme stets gegen Null konvergieren müsse.

Wir können uns dies Resultat durch folgende einfache Betrachtung veranschaulichen. Wie schon Madélung und Einstein zeigten², kann man die Schwingungszahl ν der Atome aus der Kompressibilität berechnen; wendet man diese Formel auf einen unter sehr hohem Druck befindlichen Körper an, dessen Kompressibilität unter diesen Bedingungen also sehr klein geworden ist, so müssen offenbar die ν -Werte entsprechend ungeheuer groß, die spezifische Wärme muß also umgekehrt bei nicht allzu hohen Temperaturen sehr klein werden. — Übrigens führt auch jede Theorie der Gasentartung (S. 157) zu der Auffassung, daß ein oberhalb des kritischen Punktes sehr stark komprimiertes Gas eine sehr kleine Wärmekapazität besitzt.

Für Vorgänge unter sehr hohem Druck gilt also — und das ist das für uns besonders Bemerkenswerte an der Betrachtung Polanyis — auch bei endlichen Temperaturen

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dU}{dT} = 0,$$

oder, mit anderen Worten, die Länge des Weges, auf dem, vom absoluten Nullpunkte ausgehend, die A - und U -Kurve gemein-

1) Verhandl. d. D. Physik. Ges. 15. 156 (1913).

2) Vgl. darüber Theor. Chem. S. 264.

schaftlich verläuft, vergrößert sich bei starken Drucken. Auf weitere sehr interessante Folgerungen, die Polanyi aus seinen Betrachtungen ableitet, können wir hier nicht eingehen.

6. Einige prinzipielle Fragen. Im Kapitel VII habe ich den von mir bereits 1912 gegebenen Beweis wiedergegeben und etwas näher erläutert, wonach mein Wärmesatz sich aus der klassischen Thermodynamik ableiten läßt, wenn man das Verschwinden der spezifischen Wärme beim absoluten Nullpunkt als experimentell erwiesene Tatsache annimmt.

Die Wichtigkeit dieses Beweises darf man allerdings nicht überschätzen; denn die Auffassung (die ich vorsichtigerweise in meinen ersten Arbeiten vertreten zu sollen glaubte), wonach die Atomwärmen sämtlich zu einem zwar kleinen, aber für jedes Element charakteristischen oder vielleicht auch für alle Elemente gemeinsamen Grenzwerte beim absoluten Nullpunkte konvergieren, ist durchaus mit meinem Wärmesatze verträglich, wenn nur diese Grenzwerte, ähnlich wie etwa die Radioaktivität, unabhängig von der Natur des Komplexes sind, in dem sich das betreffende Element befindet. Experimentell wird sich diese Auffassung nie widerlegen lassen, weil der Versuch stets nur obere Grenzwerte für diese „Restatomwärmen“ liefert; sind letztere aber endlich, wenn auch noch so klein, so fällt mein Beweis, ebenso wie natürlich auch die Plancksche Hypothese vom Nullwerden der Entropie, ohne daß sich in den praktischen Anwendungen meines Wärmesatzes auch nur das geringste ändert.

Unter diesen, soweit ich sehe, von keiner autoritativen Seite je bestrittenen Umständen scheint es, daß die ursprüngliche Fassung meines Wärmesatzes

$$\lim \frac{dU}{dT} = \lim \frac{dA}{dT} = 0 \quad (\text{für } T = 0)$$

(U und A die mit dem betrachteten Vorgang verbundenen Änderungen von gesamter und freier Energie) auch heute noch vorzuziehen ist, weil sie die mit dem Wärmesatz auszuführenden Rechnungsoperationen nicht mit einer überflüssigen Hypothese belastet.

Meine oben von mir erwähnte Beweisführung ist von H. A. Lorentz, Czukor, Polanyi und Einstein diskutiert worden. H. A. Lorentz¹ beschränkt sich allerdings auf die Mitteilung einer Deduktion, wonach mein Wärmesatz bewiesen werden kann, wenn man das von mir aufgestellte Prinzip der Unerreichbarkeit des ab-

1) Chem. Weekblad 10. S. 621 (1913).

soluten Nullpunktes als richtig annimmt; ich selber war und bin allerdings der Meinung, daß dies Prinzip aus dem zweiten Wärmesatz mit Notwendigkeit folgt, wenn man das Nullwerden der spezifischen Wärmen annimmt.

Czukur¹ betrachtet ebenso wie ich einen Kreisprozeß, der Unterschied gegen meine Ableitung erscheint mir rein formal. In mancher Hinsicht anschaulich ist aber die von ihm vorgeschlagene Fassung des Wärmesatzes, wonach „für jeden kondensierten Stoff ein Temperaturgebiet existiert, in welchem sich die Reaktionen längs einer Isotherme so abspielen, wie sie bei gewöhnlicher Temperatur adiabatisch verlaufen würden“.

Etwas anders betrachtet Polanyi² die Frage, indem er eine Reihe adiabatischer und isothermer Veränderungen betrachtet; obwohl sein Verfahren einwandfrei ist, möchte ich der Betrachtung eines einfachen Kreisprozesses doch den Vorzug geben. — In einer zweiten Arbeit hält Polanyi³ die Beweiskraft seiner Ausführungen gegenüber Einstein im wesentlichen aufrecht.

Es wird gewiß von großem Interesse sein, wenn ich zum Schluß noch kurz auf den Standpunkt Einsteins eingehe. Auf dem ersten Solvey-Kongreß⁴ betonte Einstein (1911), daß aus dem Verschwinden der spezifischen Wärme in der Nähe des absoluten Nullpunktes mein Wärmesatz nicht gefolgert werden könne und H. A. Lorentz schloß sich diesen Ausführungen an. Ich meinerseits wies demgegenüber darauf hin, daß in der Nähe des absoluten Nullpunktes auf jede Dislokation eines Atoms vom Standpunkte der Quantentheorie aus die gewöhnliche Potentialtheorie anzuwenden sei (was natürlich identisch mit meinem Wärmesatz ist).

Bald darauf veröffentlichte ich den im Kapitel VII wiedergegebenen und in einigen Punkten näher erläuterten rein thermodynamischen Beweis meines Wärmesatzes, den Einstein zunächst nicht für bindend hielt, wie aus folgenden Bemerkungen⁵ hervorgeht, die sich eingangs seiner Arbeit finden:

„Im nachfolgenden sind zwei Betrachtungen wiedergegeben, die insofern zusammengehören, als sie zeigen, inwieweit die wichtigsten neueren Ergebnisse der Wärmelehre, nämlich die Plancksche Strahlungsformel und das Nernstsche Theorem, ohne

1) Verhandl. d. D. Physik. Ges. 16. 846 (1914).

2) Ibid. 16. 333 (1914).

3) Ibid. 17. 350 (1915).

4) Deutsche Ausgabe S. 243 und 244.

5) Verhandl. d. D. physik. Ges. 16. 820 (1915).

Zuhilfenahme des Boltzmannschen Prinzips auf rein thermodynamischem Wege mit Benutzung des Grundgedankens der Quantentheorie abgeleitet werden können. Insoweit die im folgenden gegebenen Überlegungen der Wirklichkeit entsprechen, gilt das Nernstsche Theorem für chemisch reine, kristallisierte Stoffe, nicht aber für Mischkristalle. Auf amorphe Stoffe läßt sich wegen der über das Wesen des amorphen Zustandes herrschenden Unklarheit nichts aussagen.

Zur Rechtfertigung des hier vorliegenden Versuches, das Nernstsche Theorem theoretisch zu erfassen, muß ich einleitend bemerken, daß alle Bemühungen, das Nernstsche Theorem auf thermodynamischem Wege unter Benutzug des Erfahrungssatzes vom Verschwinden der Wärmekapazität bei $T=0$ theoretisch abzuleiten, als mißglückt anzusehen sind.“

Immerhin hat sich Einstein meinem Standpunkte in dieser Arbeit insofern weitgehend genähert, als er nunmehr durch quantentheoretische Betrachtungen wenigstens für reine kristallisierte Stoffe meinen Wärmesatz ableitet.

Was die Mischkristalle (z. B. im Falle der verdünnten Lösungen) anlangt, so ist natürlich klar, daß, wenn man die Gasgesetze hier bis zu den tiefsten Temperaturen als gültig ansieht, mein Wärmesatz aus den gleichen Gründen nicht gelten kann, wie für Gase im entsprechenden Falle (vgl. S. 156). Stellt man sich aber auf den Boden der Theorie der Gasentartung, so kann kein Zweifel sein, daß, da dann für Gasgemische der Wärmesatz gültig wird, er a fortiori auch für Mischkristalle zutreffen muß.

Einen weiteren wichtigen Fortschritt bringt eine Arbeit von O. Stern.¹ An der Hand einer sehr originellen Betrachtungsweise kommt hier Stern zu dem Ergebnis, daß zwei Mischkristalle von gleicher chemischer Zusammensetzung aber verschiedener Anordnung der Komponenten bei tiefen Temperaturen sich im Sinne der Gleichung

$$A = U$$

ineinander überführen lassen. Dies Resultat ist aber nur ein Spezialfall meiner auf dem ersten Solveykongreß vertretenen, oben mitgeteilten Auffassung, wonach bei tiefen Temperaturen jede derartige Veränderung nach den Gesetzen der klassischen Potentialtheorie erfolgen muß.

Einstein anerkennt nach freundlicher persönlicher Mitteilung Sterns Beweisführung. Und da er, ebenfalls nach mündlicher Mit-

1) Ann. d. Physik [4] 49. 823 (1916).

teilung, in der Tat nunmehr auch einen Adiabatenverlauf, der zum Schneiden der Temperaturachse führt (vgl. S. 75 u. 76), für sehr unwahrscheinlich hält, so ist auch bezüglich der Beweiskraft meiner im Kap. VII (bzw. in Arbeit 65) mitgeteilten Betrachtungen nunmehr volle Übereinstimmung erzielt.

Anhang.

1. Buchstabenbezeichnungen und Zahlenwerte. Wenn nichts anderes bemerkt, haben die nachfolgenden Buchstaben folgende Bedeutung:

- P, p . . . Druck,
 V, v . . . Volumen,
 T absolute Temperatur,
 π_0 kritischer Druck,
 ϑ_0 kritische Temperatur,
 K Konstante des Gesetzes der Massenwirkung,
 C_v Molekularwärme bei konstantem Volumen,
 C_p Molekularwärme bei konstantem Druck,
 E Wärmehalt ($= \int_0^T C_v dT$ bzw. $\int_0^T C_p dT$),
 F Inhalt an freier Energie ($= T \int_0^T \frac{E}{T^2} dT$),
 ν Schwingungszahl oder Tourenzahl,
 $\beta\nu = \frac{h\nu}{k}$. . spezifische Temperatur.

Daß an einzelnen Stellen E auch die elektromotorische Kraft einer galvanischen Zelle, EF die von ihr pro elektrochemisches Grammäquivalent geleistete Arbeit bedeutet, ferner F S. 174—176 das thermodynamische Potential bezeichnet, kann zu Verwechslungen wohl keinen Anlaß geben.

In der Fundamentalgleichung

$$pv = RT$$

bezieht sich die Gaskonstante R auf ein Mol; bei Normalbedingungen (0° in gewöhnlicher Zählung oder $T_0 = 273,09$ in absoluter Zählung)