

15. *Über die Grundlage der Lösungstheorie;
eine Erwiderung;
von Max Planck.*

Im letzten Heft dieser Annalen hat Hr. Math. Cantor unter dem obigen Titel die von mir ausgearbeitete thermodynamische Theorie der Lösungen einer Kritik¹⁾ unterzogen, durch die er zu der Schlußfolgerung geführt wird, daß diese Theorie auf unzureichender Grundlage ruht und daher strengeren Anforderungen gegenüber nicht aufrecht erhalten werden kann. Demgegenüber beabsichtige ich im folgenden den Nachweis zu führen, daß die Kritik des Hrn. Cantor nicht berechtigt ist, ja daß sie vielmehr im Grunde auf eine Verkennung der eigentlichen Bedeutung der modernen Lösungstheorie hinausläuft.

Hr. Cantor richtet seinen Angriff gegen einen von mir aufgestellten Satz, den er mit Recht als das eigentliche Fundament meiner ganzen Theorie ansieht. Es ist der Satz, daß eine jede Lösung, falls man unter Festhaltung der physikalischen Homogenität, sowie der chemischen Natur aller darin enthaltenen Moleküle, den Druck und die Temperatur geeignet variiert, schließlich in den Zustand eines Gemisches idealer Gase übergeht.²⁾ Hr. Cantor bestreitet die Zulässigkeit der Annahme eines solcherweise erreichten Gaszustandes. „Es müßte nachgewiesen werden, daß er einen überhaupt möglichen Zustand des Stoffs darstellt, daß er wenigstens als augenblicklicher Bewegungszustand möglich sei. Hierfür ist aber nie ein theoretischer Beweis erbracht worden, und die direkte Erfahrung berechtigt durchaus nicht zu einer solchen Annahme.“

Darauf ist zunächst zu erwidern, daß die Möglichkeit, bei konstanten Molekülzahlen Druck und Temperatur beliebig zu

1) M. Cantor, Ann. d. Phys. 10. p. 205. 1903.

2) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 487. 1887.

variieren, einfach auf dem Umstande beruht, daß die Molekühlzahlen mit dem Druck und der Temperatur zusammen die unabhängigen Variabeln bilden, welche zur eindeutigen Bestimmung des Zustandes der betrachteten Lösung notwendig sind, und daß diese Variabeln von vornherein durchaus keiner Beschränkung unterliegen, außer der hier nicht in Betracht kommenden, chemisch selbstverständlichen, daß bei einer etwaigen Veränderung der Molekühlzahlen die Atomzahlen im ganzen ungeändert bleiben müssen. Sonach steht vom allgemein thermodynamischen Standpunkt aus nichts im Wege, bei konstanten Molekühlzahlen und unter Vermeidung der Bildung einer neuen Phase den Druck beliebig abnehmen zu lassen und die Temperatur beliebig zu steigern; und wenn dies einmal anerkannt wird, so bedarf es nur noch der Voraussetzung, daß man bei gehöriger Fortsetzung dieses Prozesses schließlich beim idealen Gaszustand anlangt, — eine Annahme, der man kaum eine andere wird entgegenstellen können, und der auch Hr. Cantor wenigstens nicht direkt widerspricht. Einen Gegensatz aber zwischen dem „gelösten“ und dem „gasförmigen“ Zustand, wie ihn Hr. Cantor p. 206 aufstellt, kennt die Thermodynamik überhaupt nicht.

Etwas ganz anderes ist es, wenn man nur solche Zustände als möglich ansieht, die durch die Bedingung des physikalisch-chemischen Gleichgewichtes ausgezeichnet sind. Dann muß nämlich eine bestimmte thermodynamische Funktion ein Maximum besitzen, und aus dieser Bedingung folgen für das chemische Gleichgewicht ebensoviel Beziehungen zwischen den Variabeln, als Arten chemischer Umsetzung zwischen den Molekülen möglich sind, und für das physikalische Gleichgewicht eine weitere Beziehung, falls die Lösung in zwei Phasen zerfällt, und zwei Beziehungen, falls die Lösung in drei Phasen zerfällt. Aber Hr. Cantor hebt wenige Zeilen vor dem oben angeführten Zitat selber ganz richtig hervor, daß meine Beweisführung der Bedingung des Gleichgewichtes nicht bedarf. In der Tat handelt es sich bei der Anwendung des strittigen Satzes gar nicht um einen wirklich ausführbaren Prozeß, sondern nur um die Untersuchung der Abhängigkeit der Entropiefunktion von den unabhängigen Variabeln. Rein thermodynamisch betrachtet besitzt ein jeder durch irgend ein

Wertensystem der Variabeln bedingter Zustand von vornherein genau die gleiche Berechtigung wie jeder andere, und wenn wir aus natürlichen Gründen daran gewöhnt sind, bei der theoretischen Untersuchung solcher Zustände zunächst immer an Gleichgewichtszustände zu denken, so müssen wir eben, wenn es sich ausgesprochenermaßen um allgemeinere Zustände handelt, diese Gewohnheit möglichst abzulegen suchen. Daraus aber einen Einwand gegen thermodynamische Untersuchungen solcher Zustände abzuleiten, geht nicht wohl an; denn es wäre doch gewiß eine Ungereimtheit, noch einen besonderen Nachweis dafür zu verlangen, daß man berechtigt ist, den unabhängigen Variabeln eines Systems willkürliche Werte beizulegen.

Den besprochenen Einwand kann ich also nicht als berechtigt anerkennen. Jedoch hat mir der letzte Satz des obigen Zitates, und noch mehr die Lektüre der darauf folgenden Betrachtungen des Hrn. Cantor den Eindruck erweckt, als ob seine Kritik im letzten Grunde auf die Unmöglichkeit der *experimentellen* Realisierung der von mir betrachteten Zustände zurückgeht, indem sie sich auf den allgemeineren Gedanken beruft, daß ein physikalisch wirklich bindender Beweis nimmermehr, auch nicht indirekt, aus der Betrachtung von Vorgängen hergeleitet werden kann, die sich in der Natur nicht einmal annähernd realisieren lassen. Denn nehmen wir z. B. irgend eine mittels eines nur in idealem Sinne ausführbaren Prozesses aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik abgeleitete Folgerung, so wäre ganz gewiß niemand im stande, eine etwaige Nichtübereinstimmung dieser Folgerung mit der Erfahrung zur kompensationslosen Verwandlung von Wärme in Arbeit wirklich zu verwerten.

Dieser generelle Einwand gegen die Benützung idealer Prozesse in der Thermodynamik ist so naheliegend und zugleich vom rein logischen Standpunkt aus so unanfechtbar, daß ich bisher jede Gelegenheit benutzt habe, ihn nachdrücklich hervorzuheben und zu besprechen, am ausführlichsten vor elf Jahren in einem Vortrage vor der 64. Naturforscherversammlung in Halle.¹⁾ Es sei mir daher zunächst gestattet, aus dem damals

1) M. Planck, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 647. 1891.

eingeschlagenen Gedankengang hier einiges in etwas anderer Form zu wiederholen.

Zunächst ist hervorzuheben, daß sich der genannte Einwand nicht allein gegen meine Theorie der Lösungen, sondern gegen eine in der Thermodynamik allmählich immer üblicher gewordene theoretische Beweismethode richtet. Schon Clausius¹⁾ hat einen durch anerkannt labile Zustände hindurchführenden Prozeß, nämlich die Überführung einer Substanz aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand auf der sogenannten theoretischen Isotherme, d. h. unter Festhaltung der physikalischen Homogenität, ohne Spaltung in zwei Aggregatzustände, zur Grundlage einer thermodynamischen Deduktion gemacht, welche zu einer einfachen Berechnung der Lage des Sättigungspunktes auf der Isotherme führt. Von diesem physikalischen Prozeß ist mein eingangs erwähnter Kontinuitätssatz, dessen Zulässigkeit von Hrn. Cantor angefochten wird, nur eine Verallgemeinerung in chemisches Gebiet hinein. Ferner ist hier vor allem zu nennen die van't Hoff'sche Methode der semipermeablen Wände. Wenn man die Fälle aufsucht, in denen sich eine semipermeable Wand in der Natur realisieren läßt, so wird man gewiß nur auf eine verschwindend kleine Anzahl stoßen. Und doch trennt man in der Theorie durch das Hilfsmittel der semipermeablen Wände mit derselben Leichtigkeit die Bestandteile einer Metallmischung voneinander, wie die Moleküle eines teilweise dissoziierten Gases von ihren Zersetzungsprodukten, ja sogar die Moleküle eines Elektrolyten von seinen Ionen, ohne daran Anstoß zu nehmen, daß letztere auch nicht einen Augenblick lang isoliert existieren können, ohne sich teilweise wieder zu vereinigen.

Wie ist nun ein solches, gegenwärtig so häufig und mit Erfolg angewandtes Verfahren zu rechtfertigen? Gewiß nicht dadurch, daß man dem Problem rein begrifflich zu Leibe geht und z. B. die Bedeutung des Wortes „labil“ zergliedert; noch weniger dadurch, daß man auf kinetische Vorstellungen zurückgeht, denn diese bedürfen selber erst der Stütze. Der einzige wirklich bindende Beweis für die theoretische Zulässigkeit dieser idealen Prozesse beruht vielmehr darauf, daß die aus ihrer

1) R. Clausius, Wied. Ann. 9. p. 356. 1880.

Benutzung gezogenen zahlreichen Schlüsse, sofern sie sich nach den Prinzipien der Thermodynamik und unter Vermeidung besonderer Nebenannahmen mit Notwendigkeit ergeben, noch niemals zu einem Widerspruch mit der Erfahrung geführt haben, wohl aber in manchen Fällen durch die Erfahrung direkt bestätigt worden sind. Eine andere Beweismethode kennt aber die Naturwissenschaft bekanntlich überhaupt nicht. Auch die Hauptsätze der Thermodynamik selber, ja sogar die Prinzipien der Mechanik, finden ihren Beweis nicht durch die Prüfung der allgemeinen Fassung, sondern durch die Prüfung der einzelnen Konsequenzen; die letztere ist es, durch die man schließlich trotz aller berechtigten und notwendigen Kritik genötigt wird, auch das allgemeine Prinzip anzuerkennen. Und doch wird niemand behaupten wollen, daß es unzulässig ist, das Gebäude der Thermodynamik oder das der Mechanik auf derartige Prinzipien direkt zu fundieren.

Gewiß ist es einem jeden Theoretiker unbenommen, auf die Benutzung idealer Prozesse ganz zu verzichten, wenn er ihrer Beweiskraft nicht traut. Dieser Standpunkt bedeutet aber gleichzeitig auch einen Verzicht auf ein ebenso fruchtbares wie erprobtes und bewährtes Hilfsmittel der Forschung. Es ist nicht nur die große Vielseitigkeit und Bequemlichkeit der Handhabung dieser idealen Prozesse, sobald man sich an ihre Benutzung erst einmal gewöhnt hat, sondern vor allem auch der Umstand, daß diese Methode absolut exakt, im mathematischen Sinne, arbeitet, was ihr ihre eigentümliche Bedeutung verleiht, als wertvolle Ergänzung zu den experimentellen Methoden, die zwar unmittelbare Wahrheit liefern, aber des letztgenannten Vorzuges entbehren. Denn daß die idealen Prozesse nur angenähert richtige Resultate geben sollten, ist natürlich ausgeschlossen: entweder müssen dieselben als absolut genau angesehen werden, oder sie sind gänzlich zu verwerfen. Eben dadurch wird aber auch die Prüfung ihrer Zuverlässigkeit sehr erleichtert; denn man darf die begründete Erwartung hegen, daß ein etwaiger Mangel sich sehr bald durch gänzlich falsche, von der Erfahrung weit abweichende Resultate verraten würde.

Ohne das Hilfsmittel der idealen Prozesse würde die gegenwärtig durch die Arbeiten von J. H. van't Hoff,

Sv. Arrhenius, W. Ostwald, W. Nernst und vieler anderer zu so reicher Entwicklung gebrachte molekulare Theorie der Lösungen, deren Sätze jetzt alle durch sie in innigem Zusammenhang stehend erscheinen, in eine Reihe mehr oder weniger vereinzelter Erfahrungssätze zerfallen; so z. B. würde der Avogadrosche Satz für den osmotischen Druck nicht in allgemeinen Zusammenhang gebracht werden können mit dem für Gase, das Ostwaldsche Gesetz für den Dissoziationsgrad der Elektrolyte nicht mit dem für Gasdissoziation, das Schmelzpunktsgesetz von Mischmetallen nicht mit dem Gefrierpunktsgesetz von Salzlösungen etc. Da nun keiner dieser Erfahrungssätze absolut exakt ist, so hätte man auch keinen Maßstab zur Beurteilung der Frage, wie die Grenzen der Gültigkeit dieser einzelnen Sätze sich gegenseitig bedingen. Man würde es als ein zufälliges und für das Kausalitätsgefühl beunruhigendes Zusammentreffen hinnehmen müssen, daß man auf einem prinzipiell unzulässigen Wege stets richtige Resultate findet. Logisch konsequent wäre ein solcher Standpunkt ja allerdings, aber zugleich auch in hohem Grade unökonomisch. Es ist daher auch nicht anzunehmen, daß die Theorie der Lösungen in ihrer weiteren Entwicklung jemals eine so rückläufige Richtung einschlagen wird, daß sie auf die Benutzung idealer Prozesse Verzicht leistet.

Eine Schwierigkeit birgt allerdings auch die Methode der idealen Prozesse in sich. Sie erfordert nämlich bei ihrer Anwendung absolut scharfe Begriffe, sorgfältiges Festhalten der einmal eingeführten Definitionen unter peinlicher Vermeidung der Einmischung fremder, nur aus der Gewöhnung an realisierbare Prozesse entsprungener Vorstellungen, und endlich genaueste Berücksichtigung aller Einzelheiten der gedachten Prozesse, auch solcher, die bei oberflächlicher Betrachtung geringfügig erscheinen. Es sind dies Bedingungen, die zwar selbstverständlich klingen, die aber dennoch, seitdem die thermodynamische Beweismethode populärer geworden ist, leider manchmal nicht genügend beachtet werden und dadurch für die Wertschätzung der Methode vielleicht einmal verhängnisvoll werden könnten.

Zur leichteren Vermeidung von Fehlern und zur Vereinfachung des Rechnungsverfahrens trägt es häufig bei, wenn

man bei speziellen Anwendungen nicht jedesmal auf die Beschreibung passend erdachter Prozesse zurückgeht, sondern statt dessen gewisse, ein für allemal definierte Funktionen (Energie, Entropie, freie Energie, thermodynamisches Potential etc.) benutzt, deren Existenz eben durch die Eigenschaften der betreffenden Prozesse bedingt wird. So rechnet man in der Thermochemie, nach dem Vorgange W. Ostwalds¹⁾, jetzt häufig direkt mit den Energien selbst, statt, wie früher, mehr oder weniger übersichtliche Kreisprozesse zu kombinieren. Beim zweiten Hauptsatz der Thermodynamik liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, und es ist für mich keine Frage, daß sich auch hier das direktere Verfahren mit der Zeit immer mehr einbürgern wird.

Wenn man sich aber nun einmal auf den als rationell erkannten Standpunkt stellt und die idealen Prozesse prinzipiell als zulässig erachtet, so wüßte ich schlechterdings keinen speziellen Grund — und auch Hr. Cantor hat keinen angeführt —, weshalb man nicht auch den in meinem Kontinuitätssatz dargestellten idealen Prozeß als einen gleichberechtigten erklären sollte. Er steht auf ganz derselben Stufe wie die oben beispielsweise genannten idealen Prozesse, er führt auch zu durchaus richtigen Folgerungen. Zum mindesten würde man also genötigt sein, seine Berechtigung wenigstens hinterher als der näheren Prüfung wert anzuerkennen, und zwar auch dann, wenn er noch viel weniger plausibel erscheinen sollte, als er es tatsächlich von vornherein ist. Und wenn man bei alledem noch prinzipielle Bedenken gegen seine Zulässigkeit hegt, so wäre es das beste, ja das einzige Mittel, zu einer endgültigen Entscheidung zu gelangen, daß man vorläufig einmal von der Annahme der Richtigkeit ausginge und nun untersuchte, ob vielleicht weitere Folgerungen zu einem Widerspruch mit der Erfahrung führen. Das Resultat einer derartigen Untersuchung würde unter allen Umständen als eine wertvolle Bereicherung der Thermodynamik betrachtet werden müssen.

Hr. Cantor eignet sich diesen naheliegenden Gedanken-gang nicht an, er geht im Gegenteil in seiner ablehnenden

1) W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. 2. p. 30. 1887.

Kritik noch ein erhebliches Stück weiter, indem er meinen Kontinuitätssatz nicht nur als unbewiesen, sondern auch als inhaltlich unzutreffend oder wenigstens als einigermaßen unwahrscheinlich hinstellt. Er sagt nämlich, man könne mit demselben, vielleicht sogar mit noch größerem Rechte, die gerade entgegengesetzte Behauptung aufstellen, daß es schon an und für sich widersinnig sei, bei unveränderten Molekülen eine Änderung des Aggregatzustandes vorgenommen zu denken; das Molekül sei vielmehr an den Aggregatzustand geradezu geknüpft. „Den Aggregatzustand ändern und die Molekularstruktur erhalten zu wollen, hieße begrifflich sich Widersprechendes realisieren wollen.“

Dieser Satz macht nach meiner Meinung einen Strich durch alle Errungenschaften der modernen Lösungstheorie. Denn deren eigentliche Bedeutung liegt ja gerade darin, daß sie den Begriff des Moleküles unabhängig gemacht hat vom Aggregatzustand wie auch vom Lösungsmittel; daß sie ein Molekül durch alle Aggregatzustände und durch jedes Lösungsmittel hindurch, mag es nun Wasser, Alkohol oder Vakuum heißen, im Auge zu behalten und messend zu verfolgen gestattet. Welchen Sinn hätte wohl die oft gestellte und experimentell wie theoretisch erfolgreich geprüfte Frage, ob ein Molekül beim Übergang in einen anderen Aggregatzustand oder in ein anderes Lösungsmittel seine Größe behält oder sich dissoziiert oder andere chemische Verbindungen eingeht, wenn es sogar *begrifflich* unzulässig sein sollte, das Molekül unabhängig vom Aggregatzustand zu betrachten? Nein, nicht begrifflich, sondern nur durch die Bedingung des physikalisch-chemischen Gleichgewichtes ist die Molekularstruktur an bestimmte Aggregatzustände und Lösungsmittel geknüpft.

Diese Überbrückung der Kluft zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen und den verschiedenen Lösungsmitteln, welche durch die neuere Lösungstheorie eingeführt wurde und die es möglich macht, die Definition des in einem beliebigen Lösungsmittel gelösten Moleküles an die des gasförmigen Moleküles direkt anzuschließen, ist es nun gerade, welche durch meinen Kontinuitätssatz zum Ausdruck gebracht wird; ich stehe daher nicht an, diesen Satz geradezu als eine besonders prägnante Fassung des Grundgedankens der Lösungstheorie zu be-

trachten. Denn daß aus ihm mit Notwendigkeit alle bekannten Gesetze der verdünnten Lösungen, namentlich der Avogadro'sche Satz, sich ergeben, hat auch Hr. Cantor nicht bestritten.

Es ist natürlich ohne weiteres klar, daß man einer Theorie, die etwas Neues bringen soll, auch irgend eine neue Voraussetzung zu Grunde legen muß; denn aus nichts läßt sich nichts beweisen. Und ebenso ist klar, daß diese Voraussetzung den eigentlichen Kern der Theorie in kondensierter Form schon enthalten muß. Im vorliegenden Fall, bei der molekularen Theorie der Lösungen, hat man die Wahl, jene Voraussetzung entweder einzelnen Erfahrungssätzen zu entnehmen, oder sie in einem allgemeineren Grundsatz auszudrücken. So kann man, wie van't Hoff es zuerst getan hat, ausgehen von den Gesetzen des osmotischen Druckes; man kann auch ausgehen von dem Henryschen Gasabsorptionsgesetz.¹⁾ Aber diese Erfahrungssätze sind sicher nur angenähert richtig, und man hat von vornherein kein Mittel, um die Grenzen ihrer Gültigkeit zu bestimmen. Daher scheint es mir von Interesse zu sein, auch einen Satz zu kennen, der den Voraussetzungen der molekularen Lösungstheorie einen thermodynamisch vollkommen allgemein brauchbaren Ausdruck verleiht. Daß die Anwendungen dieses Satzes nicht ohne weiteres für beliebige Lösungen, sondern vorläufig nur für verdünnte Lösungen nutzbar sind, liegt nach der von mir ausgearbeiteten Theorie ganz in der Natur der Sache und erscheint einfach als Folge des Umstandes, daß Energie und Volumen einer nicht mehr in idealem Verdünnungszustand befindlichen Lösung, wegen der Wechselwirkungen der gelösten Moleküle untereinander, nicht linear von den Molekülzahlen abhängen. Hierin liegt auch gleich die Möglichkeit einer Erweiterung der Theorie angedeutet, auf einem Wege, den H. Jahn²⁾ unlängst mit Erfolg betreten hat. Freilich besteht dabei die Schwierigkeit, daß man gezwungen ist, von vornherein bestimmte Annahmen bezüglich der chemischen Natur der in der Lösung vorhandenen Moleküle zu

1) Wie sich aus diesem Gesetz, mit gänzlicher Vermeidung der Einführung des osmotischen Druckes, die Gasgesetze, einschließlich des Avogadro'schen, für verdünnte Lösungen herleiten lassen, hat mir unlängst Hr. F. Richarz brieflich mitgeteilt.

2) H. Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 41. p. 257. 1902.

machen, über deren Berechtigung nur der schließliche Erfolg entscheiden kann.

Einen weiteren Beleg zu Gunsten der hier geschilderten Auffassung finde ich in den positiven Resultaten des Cantor'schen Aufsatzes. Hr. Cantor leitet im Anschluß an die Helmholtzsche Thermodynamik einen Ausdruck für die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette ab. Er vermeidet dabei ganz die Voraussetzungen und Vorstellungen der molekularen Lösungstheorie und bedient sich nur solcher Größen, welche sich ohne derartige Vorstellungen definieren lassen. Die Folge davon ist, wie er auch selber betont, daß seine Formeln niemals einen Einblick in die molekularen Verhältnisse und Vorgänge gewähren können. Daher erfährt man auf diesem Wege auch niemals etwas über die an den einzelnen Grenzflächen je zweier Leiter auftretenden Potentialdifferenzen, deren Natur, wie zuerst die Untersuchungen von W. Nernst¹⁾ gezeigt haben, gerade durch die molekulare Theorie in weitgehendem Maße aufgeklärt wird.

Es erhellt daraus, daß der von Hrn. Cantor empfohlene Weg keineswegs geeignet sein würde, als Ersatz für den von mir eingeschlagenen zu dienen.

Berlin, Januar 1903.

1) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 129. 1889.