

Am 4. April 1888 wurde seine Ernennung zum Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vollzogen.

So fand nun der Uebergang von Helmholtz zu dem ihm von Siemens geschaffenen Wirkungskreise zugleich unter Niederlegung seiner Professur der Physik an der medicinisch-chirurgischen Akademie für Militär zu Ostern 1888 statt, während derselbe an der Universität nur noch mathematisch-physikalische Vorlesungen über Mechanik, Elektrizitätslehre, Wärmetheorie und Akustik hielt, die jetzt die ausgezeichnetsten Lehrbücher dieser Disciplinen bilden.

„Es liegt in der Natur der Dinge“, sagt du Bois, „dass der Präsident eines so umfangreichen, vielfach gegliederten, zum Theil den Charakter einer Unterrichtsanstalt, zum Theil den einer Fabrik tragenden Instituts mit einem Personal von fünfzig Beamten eine gewaltige Menge von täglich sich erneuernden Verwaltungsgeschäften zu erledigen hat, welche weit entfernt, Helmholtz im Vergleich zu seinen bisherigen Beschäftigungen eine Erleichterung zu gewähren, durch ihre Neuheit und Fremdartigkeit ihn vielmehr erst recht belasteten.“

Aber Helmholtz fühlte sich trotzdem bis zuletzt in seiner neuen Stellung glücklich und zufrieden; er fand für die vielen Verwaltungsgeschäfte, zu deren Abwicklung ihm jüngere und ausgezeichnete Männer zur Seite standen, reichlichen Ersatz in der Anregung, welche ihm die mannigfachen Probleme boten, die der wissenschaftlichen Abtheilung der Reichsanstalt zufielen, und in der Freiheit von den sich stets wiederholenden experimentellen Vorlesungen und den Vorbereitungen zu denselben, welche so viel von seiner Zeit und Kraft absorbirt hatten.

Während des letzten Jahres vor der definitiven Übernahme des Präsidiums der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt war vor allem das Interesse von Helmholtz durch die Untersuchungen von Hertz in hohem Grade in Anspruch genommen. Derselbe gab seinem Lehrer regelmässigen Bericht

über den Fortgang seiner Versuche und bittet ihn wiederholt, seine kurzen Berichte der Akademie vorzulegen,

„da es sich um einen Stoff handelt, zu dessen Bearbeitung Sie mich selbst einmal vor Jahren aufforderten, und den ich deshalb gerade stets im Auge behalten habe, ohne dass ich indessen früher einen Weg gefunden hätte, der einigermaßen Aussicht auf einen unzweideutigen Erfolg bot. Ich glaube, dass die hier benutzten elektrischen Schwingungen noch sehr nützlich für die Elektrodynamik ungeschlossener Ströme werden können“.

Am Ende des Jahres konnte er ihm schon seine bekannten Interferenzversuche zwischen den Wirkungen, welche sich durch den Draht, und denen, welche sich durch den Luftraum fortpflanzen, mittheilen, ohne jedoch noch eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der letzteren Wirkungen nachweisen zu können. Aber weit grössere Ueberraschungen bringen für Helmholtz die Briefe von Hertz aus den ersten Monaten des folgenden Jahres 1888; sie setzen ihn in die grösste und freudigste Aufregung — „Bravo! Herzliche Glückwünsche“ sind wiederholt die Schlussworte seiner kurzen Antworten, und als er du Bois die Arbeit von Hertz für die Akademie überschickt, in welcher nachgewiesen wird, dass die elektrodynamischen Wellen von festen leitenden Wänden reflectirt werden, dass die reflectirten Wellen bei senkrechter Incidenz mit den ankommenden interferiren und zu stehenden Wellen in der Luft Anlass geben, da fügt er in dem Briefe an du Bois die Worte hinzu, „die Arbeit von Hertz ist ganz genial“.

Helmholtz selbst setzte inzwischen seine elektrochemischen Arbeiten fort und fand bei seinen Versuchen, die untere Grenze der elektromotorischen Kraft zu bestimmen, welche zur Wasserzersetzung nöthig ist, eine Methode zur Cohäsionsbestimmung, die er unter dem Titel „Versuch, um die Cohäsion von Flüssigkeiten zu zeigen“, am 4. Februar 1887 der Physikalischen Gesellschaft vorlegte. Wenn man eine

Röhre, die sich von der eines Heberbarometers nur durch eine etwas grössere Länge des langen Schenkels unterscheidet, wie ein Barometer mit Quecksilber füllt und etwas Wasser in dem längeren Schenkel aufsteigen lässt, kann man es leicht dahin bringen, dass beim Aufrichten der Röhre die Flüssigkeit oben am Rohr und das Quecksilber am Wasser haftet, so dass sie nicht abreissen. Schiebt man nun einen Schlauch auf die Spitze des kurzen Schenkels und verbindet ihn mit der Luftpumpe, so kann man die Luft auspumpen, so weit es die Pumpe leistet, ohne die Flüssigkeit im Barometerrohre zum Abreissen zu bringen, so dass die Cohäsion der beiden Flüssigkeiten einen negativen Druck von mehr als einer Atmosphäre überwindet. Leitet man einen elektrischen Strom durch das Wasser, der Sauerstoff zum Platin, Wasserstoff zum Quecksilber treibt, so zerreisst die Wassersäule, sobald dessen elektromotorische Kraft im Stande ist, unter den gegebenen Bedingungen Wasserzersetzung einzuleiten.

Am Ende des Wintersemesters, am 6. März 1887, hielt er in Berlin bei der Gedenkfeier zur hundertjährigen Wiederkehr des Geburtstages von Joseph Fraunhofer in dem „ersten und prächtigsten Festsaal der Stadt“ eine meisterhafte Rede auf den berühmten Optiker, dessen allmähliches Emporsteigen er geistvoll und lebendig schilderte, um ihn schliesslich in der Art des Entwicklungsganges mit Faraday zu vergleichen. Aber er benutzte auch die Gelegenheit, um einen Gedächtnisstag des deutschen Bürgerthums zu feiern und die hervorragende Stellung zu betonen, welche die Kunst der praktischen Mechanik sich in Deutschland erobert hat.

„Ihre schönste Wirkung aber wird diese Feier haben, wenn sie unseren jungen Mechanikern — und nicht ihnen allein, denn derselbe Ruf ergeht an alle Richtungen des Handwerks — an dem Beispiel ihres grossen Genossen, dessen wir heute gedenken, vor Augen legt, welches Ziel auch der Aermste unter ihnen erreichen kann, und dadurch

ihre Hoffnung und ihr Vertrauen auf den endlichen Erfolg treuer und ausdauernder Arbeit belebt.“

Die am Anfange dieses Jahres erfolgte Herausgabe der vierten Lieferung seiner physiologischen Optik hatte ihn vielfach wieder zu erneuter Behandlung der in derselben besprochenen Probleme geführt, doch waren jetzt die Gesichtspunkte, die ihn dabei leiteten, viel allgemeinerer Natur und culminirten bei all den schwierigen physikalisch-optischen Fragen jetzt in den umfassenden Untersuchungen über die monocyklischen Systeme und das Princip der kleinsten Wirkung. Am 1. April 1887 schrieb ihm H. A. Lorentz aus Leiden:

„In Ihrer Physiologischen Optik, S. 169, erwähnen Sie eines Satzes über die Gleichheit der Verhältnisse, in welcher die Intensität eines Lichtstrahles geändert wird, wenn dieser einem gewissen Wege oder dem entgegengesetzten folgt. Diesen Satz, den später Herr Kirchhoff bei seinen Betrachtungen über die Beziehung zwischen Emissions- und Absorptionsvermögen benutzt hat, kann, wie Sie sagen, Jeder, der die Gesetze der Optik kennt, leicht selbst beweisen. Natürlich folgt in einfachen Fällen der Satz aus den bekannten Formeln für die Intensität reflectirten und gebrochenen Lichtes, aber es schien mir wünschenswerth, denselben aus allgemeinen Principien herzuleiten und nicht aus Formeln, welche sich auf specielle Ansichten über den Mechanismus der Lichtbewegung stützen. Einen derartigen Beweis erlaube ich mir Ihnen anbei für einen speciellen Fall mitzutheilen, in der Hoffnung, dass Sie demselben einige Augenblicke schenken wollen. Aehnliche Betrachtungen lassen sich auch in anderen Fällen anwenden, und überhaupt lässt der Gegenstand verschiedene weitere Entwicklungen zu. Wenn Sie die Güte haben wollen, mir mit einigen Worten mitzutheilen, ob bei Ihnen von diesem Beweise, oder von einem noch einfacheren die Rede war, so würde ich Ihnen zu lebhaftem Danke verpflichtet sein.“

Die Antwort von Helmholtz vom 5. April lautete:

„Was Ihre Frage betrifft, wie ich den Beweis eines allgemeinen Reciprocitätsgesetzes für den Gang der Lichtstrahlen führen wollte, so habe ich zur Zeit, wo ich die physiologische Optik schrieb, die Sätze über die kleinen Oscillationen eines beliebig zusammengesetzten mechanischen Systems im Sinne gehabt, welches um eine Lage stabilen Gleichgewichts oscillirt. Die allgemeinste Form des Reciprocitätsgesetzes für beliebige Bewegungen findet sich in meinen neuesten Aufsätzen über das Princip der kleinsten Wirkung in § 6 und § 7. Ich schicke gleichzeitig mit diesem Briefe unter Kreuzband ein Exemplar davon an Sie ab. Will man auf dem Boden der Optik bleiben und bei deren bekannten Gesetzen, so ist ein Beweis, wie Sie ihn mir mitzutheilen die Güte hatten, für eine grosse Menge von Lesern jedenfalls sehr instructiv, und ist allgemeiner, als was ich damals veröffentlicht habe. Dass die Doppelbrechung das allgemeine Gesetz nicht störe, hatte ich mir in der That damals in ähnlicher Weise klar gemacht. Schwerer wird die Diffraction zu behandeln sein und schwerlich anders als durch die allgemeinen mechanischen Sätze. Die Absorption fügt sich leicht ein, falls nicht Fluorescenz sich einmischt.“

Der Wunsch, noch in diesem Jahre eine Reihe von früher unvollendet gebliebenen Untersuchungen abzuschliessen, führte ihn im Sommer wieder in das Gebiet der Elektrolyse; er überreichte der Akademie am 28. Juli 1887 eine Arbeit, betitelt: „Weitere Untersuchungen die Elektrolyse des Wassers betreffend“, welche an seine erste Arbeit, „Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge“ vom Jahre 1883 anknüpfte und eine Reihe dort theoretisch hergeleiteter Resultate durch das Experiment prüfen sollte. Er hatte früher auf theoretischem Wege gefunden, dass die elektrolytische Zersetzung des Wassers durch um so kleinere elektromotorische Kräfte müsse geschehen können, je kleiner die Mengen der in der Nähe der Elektroden gelösten Mengen Sauerstoff

und Wasserstoff seien, und dass keine andere untere Grenze als Null für die kleinste elektromotorische Kraft bestehe, die vollkommen gasfreies Wasser zersetzen könne. Es hatten sich aber für die experimentelle Bestätigung dieses Satzes grosse Schwierigkeiten dadurch ergeben, dass die Anode aus Platin oder beide Elektroden Wasserstoff oder verbrennliche Gase occludirt enthalten, mit denen der durch den Strom herangeführte Sauerstoff sich verbindet, so dass eine viel geringere elektromotorische Kraft Wasserstoffbläschen an der Kathode frei machen kann. Ein besonders dazu construirter Apparat und die sorgfältigsten Messungen gaben jetzt eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen der Theorie und den Versuchen.

Schliesslich ist aus diesem Jahre noch einer Mittheilung experimenteller Natur Erwähnung zu thun, welche sich in den Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft vom October und November 1887 findet, betitelt „Zu dem Bericht über die Untersuchung einer mit der Flüssigkeit Pictet arbeitenden Eismaschine, erstattet von Dr. Max Corsepius“. Pictet hatte bei der von ihm construirten Eismaschine ein Gemisch von Kohlensäure und schwefliger Säure verwendet, dessen Dampfspannung wesentlich geringer ist, wie die der beiden Bestandtheile für sich; er lässt die Flüssigkeit verdampfen, wobei die gewünschte Kälte erzeugt wird, drückt den Dampf unter Aufwand von Maschinenarbeit wieder zusammen, kühlt dann auf die Verdampfungstemperatur ab und wiederholt den Vorgang, und es soll sich bei den Messungen über die Wirksamkeit das Resultat ergeben haben, dass die Arbeit der Maschine kleiner ist als diejenige, welche nach dem Gesetze von Carnot-Clausius nothwendig wäre, um die in niederer Temperatur von der Flüssigkeit Pictet aufgenommene Wärme in die höhere Temperatur des Condensators wieder abzugeben. Die gegebene Erklärung, dass die zur Wirkung kommenden chemischen Kräfte in höherer Temperatur eine Auflösung der beiden Flüssigkeiten

in einander mit verminderter Dampfspannung bewirken, während in niedriger Temperatur die Flüssigkeiten sich wieder trennen, widerspricht, wie Helmholtz zeigt, dem allgemeinen thermodynamischen Gesetze, und er sucht den Widerspruch in dem Vorhandensein von Resten atmosphärischer Luft in den Röhren und in der Ungleichartigkeit der Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Pictet's Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen.

Helmholtz beabsichtigte in derselben Zeit seine thermodynamisch-chemischen Untersuchungen in einer im weitesten Umfange angelegten Arbeit, betitelt „Thermodynamische Betrachtungen über chemische Vorgänge“, weiter auszuführen und zu einem gewissen Abschluss zu bringen; doch finden sich von dieser Bearbeitung nur einzelne Bruchstücke vor, von denen besonders die für einen weiteren Leserkreis entworfene Einleitung durch die Rücksichtnahme auf die Untersuchungen von Berthelot und anderen Forschern, und durch die überaus klare Disposition in der historischen Darlegung der in den letzten zehn Jahren in den Vordergrund getretenen physikalisch-chemischen Anschauungen von hohem Interesse ist:

„Da eine grosse Menge von Thatsachen erkennen lässt, dass die Wärme bei den chemischen Processen eine wesentliche Rolle spielt, haben in neuerer Zeit eine Anzahl hervorragender Forscher ihre Aufmerksamkeit den thermochemischen Untersuchungen zugewendet und ein ungeheures Maass von Arbeit daran gesetzt, um von dieser Seite sich dem Verständniss der chemischen Kräfte und ihrer Wirkungsweise zu nähern. Auch sind diese Untersuchungen durchaus nicht unfruchtbar gewesen, wenn auch im Einzelnen mancherlei anscheinende Irrationalitäten sich ergaben, welche zunächst als unerklärliche Ausnahme zwischen der überwiegenden Zahl gesetzmässiger Fälle stehen blieben.

Zunächst ist das schon von Lavoisier angenommene Princip durchgehends durch alle neueren Messungen immer

wieder bestätigt worden, dass die bei irgend einem chemischen Prozesse stattfindende Wärmetönung, wenn keinerlei anderes Arbeitsäquivalent, als allein Wärme, nach aussen hin abgegeben wird, durchaus nur von dem Anfangs- und Endzustand der in Wechselwirkung tretenden Körper, nicht von der Zeitdauer der Reaction und nicht von den durchlaufenen Zwischenstufen der Verbindung abhängt. Herr M. Berthelot hat dieses Princip (*Principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques*) als das zweite unter seinen drei allgemeinen Principien eingereiht. Für die älteren Physiker, die der stofflichen Theorie der Wärme anhängen, war dieses Princip der Ausdruck dafür, dass jede chemische Verbindung in jedem bestimmten Zustande der Aggregation eine bestimmte Menge zu ihrer Constitution gehörigen Wärmestoffs enthielt. Gegenwärtig betrachten wir dieses Princip als den Ausdruck des Gesetzes von der Constanz der Energie und folgern daraus, dass auch in den bei thermischen und chemischen Vorgängen eintretenden Molekularbewegungen nur conservative Kräfte thätig sind. Es ist dies eine wichtige Bestimmung für den allgemeinen mechanischen Charakter dieser sonst so verborgenen Kräfte. Welche allgemeinen Eigenschaften den conservativen Kräften zukommen müssen, d. h. den Kräften, bei deren Wirkungen das Gesetz von der Erhaltung der Kraft durchaus gewahrt bleibt, untersucht die theoretische Mechanik; es wird nicht nöthig sein, darüber hier weiteres zu sagen.

Dadurch ist es denn auch gerechtfertigt, die Wärmetönung bei einem chemischen Process als das Aequivalent der gesamten Arbeit molekularer Kräfte zu betrachten, welche bei der entsprechenden Reaction in Wirksamkeit gesetzt worden sind. Es ist dieses das von M. Berthelot als erstes hingestellte Princip der molekularen Arbeit. Er bezeichnet dabei, aus einem später noch zu besprechenden Motiv, die Molekularkräfte als chemische und physikalische; an dieser Stelle ist gegen diese Scheidung kein

Bedenken zu erheben, da beide hier in gleichem Sinne wirken. Ich möchte nur hier gleich, um den Sinn dieses Principis unzweideutig klar zu stellen, bemerken, dass unter den Arbeitswerthen der Anfangszustände sich auch die lebendige Kraft der Wärmebewegung der in die Reaction eintretenden Körper befindet, und dass nicht nothwendig die lebendige Kraft der thermischen Bewegung des Endzustandes genau den gleichen Werth zu haben braucht, auch wenn die gleiche Temperatur hergestellt ist. Unter der abgegebenen Wärme kann also auch ein Quantum dieser lebendigen Kraft stecken, welche nicht durch thätig gewordene Spannkkräfte (potentielle Energie) weder von chemischer noch physikalischer Art neu erzeugt worden ist, sondern schon bestanden hat und in den Endverbindungen nur nicht weiter bleiben kann, ohne das Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung zu stören. In der That zeigt eine grosse Anzahl von Anwendungen dieser Principien, dass Herr M. Berthelot unter dem physikalischen Theil der Molekulararbeit die ursprünglich vorhandene Wärmebewegung mit verstanden wissen will. Das Folgende wird aber zeigen, wie wichtig die Ermittlung gerade dieser Grösse ist, und auf welchem Wege sie immer geschehen kann.

In der von Herrn Clausius eingeführten mathematischen Formulirung der thermodynamischen Sätze empfangen diese beiden Principien einen sehr einfachen Ausdruck. Wenn wir nämlich die gesammte innere Energie der in die Reaction eintretenden Körper, von denen wir annehmen, dass sie alle dieselbe Temperatur ϑ im Anfange und zu Ende des Processes haben, für den Anfangszustand mit U_0 , für den Endzustand mit U_1 bezeichnen, so ist die entwickelte Wärme Q durch die Gleichung gegeben $J \cdot Q = U_0 - U_1$. Darin ist J das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit, und es wird, wie schon oben bemerkt, vorausgesetzt, dass keine andere Arbeitsform, als allein Wärme nach aussen abgegeben, beziehlich von aussen aufgenommen werde. Die

Gesamtenergie U umfasst alle potentielle und actuelle Energie, d. h. die ganze durch Bewegungskräfte zu leistende Arbeit, und die ganze lebendige Kraft der betreffenden Körper in ihren jeweiligen Zuständen. Die Wärmetönung also, wie sie bei den bisherigen thermochemischen Untersuchungen bestimmt wurde, misst nur die Veränderungen dieser Function U .

Endlich hat Herr M. Berthelot noch ein drittes Princip aufgestellt, das Princip der grössten Arbeit von ihm genannt, welches er so ausspricht: „Jede chemische Veränderung, welche ohne Einmischung einer fremden Energie zu Stande kommt, strebt denjenigen Körper oder dasjenige System von Körpern hervorzubringen, dessen Bildung die meiste Wärme entwickelt.“ Dieses letztere Gesetz ist offenbar in einer Mehrzahl von Fällen richtig, aber es erleidet eine Menge von Ausnahmen. Zunächst würde daraus folgen, dass durch alle rein chemischen Vorgänge, die von selbst eintreten und ablaufen, immer nur Wärme entwickelt werde, niemals Kälte. Falls sich also Kälte durch einen solchen Process entwickelt, muss geschlossen werden, dass fremde, nicht chemische Kräfte im Spiele sind.

Als solche nicht chemische Kräfte, physikalische, wie er sie nennt, betrachtet nun Herr Berthelot namentlich die Wärme, zum Theil auch die Kräfte, welche Auflösung und Krystallisation hervorbringen. In einer grossen Anzahl von Fällen, wo Kälte entsteht, werden feste Körper flüssig, oder aus Flüssigkeiten entwickeln sich Gase oder Dämpfe, so dass eine Bindung latenter Wärme stattfinden muss, die als Grund der entstandenen Kälte angesehen werden kann. Solche Fälle lehren also, dass die Bindung latenter Wärme, wie sie bei dem Wechsel der Aggregatzustände stattfindet, kein Hinderniss für das Spiel der chemischen Kräfte ist, ebenso wenig wie sie ein Hinderniss z. B. für die Herstellung des vollkommenen mechanischen Gleichgewichts des Dampfes einer Flüssigkeit mit äusseren Druckkräften ist.

In der That hat Herr Berthelot in seiner zusammenfassenden Darstellung der Thermochemie systematisch diese Abscheidung der latenten Wärme der geänderten Aggregatzustände durchzuführen gesucht, und damit werden in der That eine grosse Menge von Ausnahmen gegen sein drittes Gesetz beseitigt.

Wir müssen aber offenbar weiter gehen, es sind nicht bloss die Fälle, wo die Aggregatzustände sich verändern, die eine Aenderung der Temperatur hervorbringen, sondern eine Menge von andern weniger eingreifenden Aenderungen in der Dichtigkeit, Krystallisation, überhaupt im Molekulargefüge der Körper. Wir brauchen nur an die Volumänderungen der Gase zu denken. Wenn eine Flüssigkeit in gesättigten Dampf übergeht und beide auf ihrer bisherigen Temperatur gehalten werden sollen, so muss ihr die latent werdende Wärme zugeführt werden. Die Bildung des Dampfes, welche unter Druck das Volumen der ganzen Masse vermehrt, leistet gleichzeitig mechanische Arbeit; diese aber ist nur einem kleinen Theile der zugeführten Wärme äquivalent, und in dem Wärmequantum, welches wir als latent werdende Wärme zu bezeichnen pflegen, ist die dieser Arbeit äquivalente Wärmemenge mit eingeschlossen. Vergrössern wir nun das Volumen des gebildeten Dampfes immer weiter und weiter, so fährt er fort sich abzukühlen, wenn ihm nicht fortdauernd neue Wärmemengen von aussen zugeführt werden. Dabei fährt er auch fort Arbeit zu leisten, anfangs, in der Nähe des Sättigungspunktes merklich weniger Arbeit, als der verschwindenden Wärme entspricht; zuletzt nähert er sich aber mehr und mehr den Zuständen eines idealen Gases, wobei Arbeit und Wärmezuführung einander genau äquivalent werden.

Offenbar ist in der besprochenen Beziehung kein wesentlicher Unterschied, sondern ein allmählicher Uebergang zwischen diesen verschiedenen Stadien des Vorgangs, und wenn die Wärmebindung bei der Verdampfung nicht als

eine durch chemische Kräfte erzeugte negative Wärmetönung angerechnet werden darf, so wird dies auch von den entsprechenden Abkühlungen bei weiterer Dehnung des Dampfes gelten müssen.

Bisher ist der Name der latenten Wärme durchaus beschränkt worden auf diejenige Wärme, welche bei Aenderungen der Aggregatzustände gebunden wurde. Es scheint mir kein Grund vorhanden zu sein, sich darauf zu beschränken. Es ist klar, dass ganz Aehnliches vorgeht bei Aenderungen der Dichtigkeit und des molekularen Gefüges, ohne dass irgend welche chemischen Processe dabei vorkommen. Wir gewinnen im vorliegenden Falle an Kürze des Ausdrucks und bleiben im Gebiete der allen Physikern und Chemikern geläufigen Begriffe, wenn wir auch die Wärme, welche ein sich dehnendes Gas aufnehmen muss, um seine Temperatur zu behalten, als latent werdende Wärme bezeichnen. In diesem Sinne würde man also nicht nur einer Flüssigkeit mehr latente Wärme zuzuschreiben haben, als dem festen Körper, der aus ihr durch Erstarren entsteht, und dem Dampfe mehr als der Flüssigkeit, sondern auch dem stärker ausgedehnten Gase mehr als dem dichteren, und vielleicht verschiedenen Krystallisationsformen desselben festen Körpers verschiedene Mengen.

Will man aber die Menge latent oder frei werdender Wärme bei einem solchen Uebergange zwischen zwei verschiedenen Zuständen desselben Körpers experimentell bestimmen, so ist zu beachten, dass dies nur geschehen kann, wenn der Uebergang in umkehrbarer Weise ausgeführt werden kann. Wollten wir die frei werdende Wärme an einem Dampfe oder Gase, welches wir comprimiren, calorimetrisch messen, und benutzten wir dazu einen Apparat, der durch Reibung Wärme erzeugte, die an das Gas überginge, so würde diese als neu erzeugte Wärme zu betrachten sein, die sich bei der Abkühlung des Gases im Calorimeter zu der latenten Wärme hinzufügen und diese scheinbar

vergrössern würde. Das Umgekehrte bei der Dehnung des Gases oder Verdampfung der Flüssigkeit. Also werden, wie ersichtlich, bei allen solchen Messungen solche Vorgänge vermieden werden müssen, bei denen Arbeitsäquivalente anderer Art in Wärme verwandelt werden können. Es werden aber auch Ungleichheiten der Temperatur zwischen verschiedenen durch wärmeleitende Körper verbundenen Theilen des Apparates vermieden werden müssen, weil unter solchen Umständen ein Uebergang von Wärme in Arbeit oder umgekehrt eintreten könnte. Es sind die bekannten schon von Carnot aufgestellten Bedingungen der im Sinne der Thermodynamik umkehrbaren (reversiblen) Processe. Im strengen Sinne reversibel ist freilich kein Naturprocess; wir können die Reibung und Ungleichheiten der Temperatur durch sehr langsame und vorsichtige Ausführung zwar bis zu beliebigem Grade beschränken, aber nie ganz beseitigen, und die reversible Ausführung einer solchen Veränderung ist also immer nur ein Ideal; verlangt wird nur, dass im Wesen des beobachteten Vorgangs kein Hinderniss gegeben ist, sich diesem Ideale in der Ausführung bis zu jedem beliebigen Grade zu nähern.

Für einen jeden solchen reversiblen Uebergang zwischen zwei verschiedenen Zuständen eines Körpers oder eines Systems von Körpern, der bei unveränderter Temperatur von Statten geht, geben in der That die allgemeinen Gesetze der Thermodynamik, wie sie von Herrn Clausius formulirt sind, dem von uns erweiterten Begriffe der latenten Wärme eine ganz bestimmt definirte Bedeutung. Bezeichnen wir nämlich mit Q_1 und Q_0 die Wärmemengen, welche ein Körper oder Aggregat von Körpern bei immer constant bleibender Temperatur ϑ aller seiner einzelnen Theile aufgenommen hat, und mit S_1 und S_0 die Werthe derjenigen Function, die Herr Clausius Entropie genannt hat, so ist $J(Q_1 - Q_0) = \vartheta(S_1 - S_0)$. Die Function S hat einen Werth, der nur vom jedesmaligen Zustande des betreffenden Körper-

systems abhängig ist, nicht von dem Wege und den Zwischenzuständen, durch welche es denselben erreicht hat; unbestimmt bleibt in ihr nur eine willkürliche Constante. Darin liegt keine Schwierigkeit, da man doch immer nur mit den Unterschieden zu rechnen hat, welche diese Grösse zwischen je zwei verschiedenen Zuständen des betreffenden Körpersystems zeigt, wie denn auch in der obigen Gleichung nur eine solche Differenz vorkommt.

Das Product $S \cdot \vartheta$ tritt also bei diesen Aenderungen, Zustandes, bei denen zunächst die Temperatur ϑ noch als constant bleibend vorausgesetzt ist, als das Maass der eingetretenen latenten Wärme auf. Wir wissen andererseits schon aus den allgemeinen Sätzen der Thermodynamik, dass ohne Ueberleitung eines Theils der vorhandenen Wärme in niedrigere Temperaturen bei ganz beliebigen Wechselwirkungen zwischen den verschiedensten Naturkörpern keine Wärme in andere Arbeitsformen verwandelt werden kann.

Die eingetretene latente Wärme kann also auch nur als Wärme wieder austreten. Insofern können wir aussagen, dass sie bis zur Herstellung des ursprünglichen Zustandes in dem Körper vorhanden ist.

Wenn Aenderungen der Temperatur eintreten, werden Uebergänge von Wärme in Arbeit möglich, das Verhältniss wird dadurch etwas verwickelter; es wird sich aber weiter unten zeigen, dass auch dann in ganz folgerichtiger Weise das Product $S \cdot \vartheta$ als Maass der in den Körpern vorhandenen Wärme betrachtet werden kann.

In dem hier vorliegenden Sinne also würden wir die Grösse S zunächst als die Capacität des Körpers für latente Wärme bezeichnen können, welche Form der Erklärung vielen Naturforschern vielleicht anschaulicher sein wird, als die auf ziemlich abstracte Betrachtungen der Differentialwerthe einer Function, die von mehreren Variablen abhängt, gegründete ursprüngliche Erklärung des Begriffs der Entropie.

Dass wir die in den Körper eingetretene latente Wärme als dauernd in ihm vorhanden annehmen und diesen Begriff auch auf die bei der Ausdehnung eines Gases zur Erhaltung des Temperaturgleichgewichts eintretende Wärme beziehen, widerspricht der gewöhnlichen Ausdrucksweise, wonach die Arbeit, welche ein Gas leistet, auf Kosten der in ihm enthaltenen Wärme erzeugt, diese also dabei verbraucht wird. Indessen ist das, was als mechanische Arbeit abgegeben wird, seiner Natur nach nicht ganz gleichartig mit dem, was als Wärme dem Gase zugeführt wird, wenn beides auch im Werthe des Arbeitsäquivalents übereinstimmt: Denn die nach aussen geleistete Arbeit ist frei verwandelbar in andre Arbeitsformen, die eingetretene Wärme ist es nur theilweise unter gewissen beschränkenden Bedingungen und in beschränktem Maasse. Dieses Verhältniss wird durch unsere Ausdrucksweise deutlicher bezeichnet, als durch die gewöhnliche.

Dies leitet uns über zu der Frage nach dem Betrage der äusseren Arbeit W , welche das bei constanter Temperatur sich ändernde Körpersystem leisten kann; diese ergibt sich mit Benutzung der oben schon gebrauchten Function U , welche die gesammte innere Energie angiebt, aus den allgemeinen Sätzen der Thermodynamik in der Form $W = U_0 - U_1 - \vartheta(S_0 - S_1)$. Bilden wir also die neue, zuerst von Herrn Massieu aufgestellte Function $\mathfrak{F} = U - \vartheta \cdot S$, so ergibt sich für isotherme Veränderungen $W = \mathfrak{F}_0 - \mathfrak{F}_1$. In diesem Sinne hat Herr Gibbs die Grösse S das isotherme Potential des Körpersystems genannt, ich selbst habe dafür den Namen der freien Energie vorgeschlagen, weil dieselbe Arbeitsäquivalente darstellt, deren Ueberführung in andere Formen der Energie nicht denselben Einschränkungen unterliegt, wie die der Wärme.

Die oben schon angegebene Grösse der Wärmetönung kann nun mittels der obigen Gleichung so ausgedrückt werden: $U_0 - U_1 = W + \vartheta(S_0 - S_1)$. Bei den Versuchen über

Wärmetönung wird immer die Bedingung festgehalten, dass keine andere Arbeitsform als Wärme nach aussen hin abgegeben wird; d. h. auch die ganze Arbeitsmenge W muss zur Erzeugung von Wärme aufgebraucht sein, eine Bedingung, die sich bei dem gewöhnlichen ungehemmten Ablauf der chemischen Processe meist von selbst erfüllt. Dann spricht die obige Gleichung aus, dass die gesammte Wärmetönung aus zwei Theilen besteht, erstens aus der Arbeit W äquivalenten Wärme, welche nicht nothwendig als Wärme zu erscheinen brauchte, sondern auch in andere Arbeitsformen übergehen könnte, und zweitens dem Theile $\vartheta(S_0 - S_1)$, welcher der ausgetretenen latenten Wärme entspricht. Diese letztere war schon Wärme und kann, ohne in niedere Temperaturen übergeführt zu werden, nicht in irgend eine andere Arbeitsform übergehen.

Die hier eingeführte wichtige Function $\mathfrak{F}$ kann also auch als das Maass der von der Einmischung der latenten Wärme befreiten Wärmetönung angesehen werden, und ihr kommt in der That die Bedeutung zu, welche Herr Berthelot in seinem dritten Principe auszudrücken gesucht hat.

Es ist ein allgemeiner Satz der Thermodynamik, dass bei allen bekannten Arten von Wechselwirkungen zwischen Naturkörpern die Summe der Grössen S bei umkehrbaren Processen nur gleichbleiben, bei irreversiblen nur zunehmen kann. Wenn eine Veränderung im Körpersystem vorgeht, welche von aussen her gar keine Unterstützung empfängt und auch keine nach aussen abgiebt, so kann die betreffende Gesamtenergie U des Körpersystems sich höchstens durch Zu- oder Ableitung von Wärme ändern. Diese aber ändert die Grössen U und $\vartheta \cdot S$ um gleichviel und lässt also $\mathfrak{F} = U - \vartheta \cdot S$ unverändert. Daraus folgt, dass $\mathfrak{F}$ bei allen ohne äussere Unterstützung fortlaufenden Processen nur abnehmen kann. Herrn M. Berthelot's drittes Princip stimmt also mit den Folgerungen aus der Thermodynamik vollständig überein, wenn man die Wärmetönung $U_0 - U_1$ vollständig befreit von der durch die Ver-

änderung der Körper geänderten latenten Wärme derselben. Das letztere erfordert aber nicht blos die Berücksichtigung der Aggregatzustände, sondern auch der übrigen Structurveränderungen, und vollständig und rein kann die entsprechende latente Wärme im Allgemeinen nur beim Studium der reversiblen Uebergänge abgeschieden werden.

Wir würden also das genannte Princip nun so formuliren können: Ohne Unterstützung durch eine äussere Triebkraft können nur solche chemische Processe vorgehen, bei denen die Summe der freien Energie der concurrirenden Körper abnimmt, und können es das Princip von der Abnahme der freien Energie nennen.

Es ist dies ohne Frage ein Satz von der grössten Wichtigkeit für die Chemie, wenn auch zunächst noch viele Arbeit wird aufgewendet werden müssen, um die Werthe der freien Energie der einzelnen chemischen Elemente und Verbindungen zu bestimmen mit den Veränderungen, welche die Verschiedenheit der Temperatur, des Aggregatzustandes und der Auflösung bedingt. Auch entscheidet die durch dieses Gesetz constatirte Möglichkeit eines Processes noch nicht immer über sein wirkliches Eintreten. Ein Gewicht kann unter dem Einfluss der Schwere nach unten fallen; aber wenn es auf einer horizontalen Tischplatte liegt, fällt es zunächst nicht weiter. Doch kann ein leiser Anstoss bewirken, dass es zum Rande rollt und dann fällt. Noch sicherer liegt es und kann stärkeren Stössen widerstehen, wenn die Platte, die es stützt, concav ist. Aehnliche Hindernisse für die engste Vereinigung der Atome kommen offenbar in zahllosen Fällen der Molekularphysik vor.

In einzelnen Fällen kennen wir schon die Art des Hindernisses, so zum Beispiel bei den Siedeverzügen luftfreier Flüssigkeiten und bei der entsprechenden Zurückhaltung aufgelöster Gase über die Sättigungsgrenze hinaus. Hier ist es der capillare Druck, dem die ersten entstehenden Blasen des Gases oder Dampfes ausgesetzt sein würden,

so lange sie noch sehr klein sind. Dieser Druck ist $2T/r$, wenn T die Spannung der Oberfläche einer kugeligen Blase und r ihr Radius. Die kleinsten Blasen also können sich nicht halten und können nicht zunehmen, so lange der Druck in ihrem Innern noch grösser ist, als der Druck, unter dem der Dampf sich bilden oder das Gas entweichen kann. Haben sie aber eine gewisse Grösse überschritten, so wachsen sie von selbst weiter. In siedender Flüssigkeit sind es bekanntlich meistens die Bläschen aufgelöster Gase, die den ersten Kern der Dampfblasen abgeben. Eine vollkommen luftfrei gehaltene Flüssigkeit dagegen, die man zu erhitzen fortführt, verwandelt sich dabei schon in eine Art explosiver Substanz.

Das Beispiel scheint mir bezeichnend für das Wesen der explosiven chemischen Prozesse zu sein, da wir es hier nur mit wohlbekannten Kräften zu thun haben. Es ist die Capillarkraft, d. h. die Cohäsion der Flüssigkeit, die innerhalb sehr enger Grenzen ein stabiles Gleichgewicht in der ungetrennten Flüssigkeit erhält. So wie aber irgend eine, möglicherweise höchst minutiöse Einwirkung eine Zerreissung über die Grenzen der Stabilität hinaus hervorbringt, tritt der neue Gleichgewichtszustand, unter Umständen mit grosser Gewalt, ein.

Freilich wissen wir in den meisten anderen Fällen, namentlich bei den eigentlich chemischen Vorgängen, die Umstände, welche das Hinderniss bilden, entweder gar nicht, oder nur vermuthungsweise anzugeben. An das vorige Beispiel schliessen sich zunächst die verzögerten Krystallbildungen aus übersättigten Lösungen und das verzögerte Erstarren unter der Temperatur des Schmelzpunktes, dann die Wirkungen der Contactsubstanzen, welche selbst während ihrer Einwirkung ganz unverändert bleiben. Hier handelt es sich wahrscheinlich nur um eine veränderte Structur der Grenzschicht, hervorgebracht durch die Nebelagerung fremder Molekeln; eine solche kann genügen, um

Bedingungen zu setzen, unter denen das leicht störbare Gleichgewicht der inneren Theile nicht mehr bestehen kann. Auch bei den übersättigten Lösungen von Gasen sind es meist Punkte der Wand, an denen sich die ersten Blasen entwickeln, die also gleichsam als Contactsubstanz wirken.

Im Knallgas kommen sich bei niederen Temperaturen die Molekeln beider Gase vielleicht nicht nahe genug, um auf einander zersetzend zu wirken, wohl aber in der verdichteten Grenzschicht längs einer berührenden Platinfläche.

Aehnlich kann ferner eine Erschütterung wirken, wie z. B. die durch einen kleinen elektrischen Funken hervorbrachte, der eine grosse Menge Knallgas zur Explosion bringt. Hierbei ist die in dem Funken aufgewendete kleine Menge von Energie ganz ohne Beziehung zu der gewaltigen Menge, die durch die Explosion frei wird. Die gewaltige Wärmebewegung, welche durch die chemische Vereinigung der erst verbrennenden Theile des Gasgemenges hervorbracht wird, dürfte hierbei die Erschütterung auf die übrigen Theile übertragen. Dasselbe gilt für alle Processe, die durch Anzünden eingeleitet werden müssen.

Ich hebe hervor, was immer noch wieder verkannt wird, dass in diesen Fällen die Bedingung, welche den Process einleitet, nicht als Ursache, sondern nur als Veranlassung zu betrachten ist, welche die Wirksamkeit der treibenden Kräfte frei macht, wie die Auslösung eines zum Gange bereiten Maschinenwerks, und dass man keinen Grad von Aequivalenz zwischen der zur Auslösung verwendeten Energie oder Temperatur und dem Hinderniss des Processes zu suchen hat. Alle diese Vorgänge aber können keine Ausnahmen gegen das oben aufgestellte Princip der abnehmenden freien Energie bilden.

Die freie Energie, welche die Elemente einer chemischen Verbindung im isolirten Zustande mehr enthalten, als im verbundenen, würde demnach auch als das Maass ihrer Verwandtschaft anzusehen sein.

In dieser Beziehung möchte ich noch folgendes bemerken. Die Verwandtschaft im Sinne der Chemiker ist eine Kraft, und die obige Definition würde sie einer Arbeit gleichsetzen. Aber wir haben zwei verschiedene Grundbestimmungen für das Maass der Kraft in dem einfachsten Falle der Bewegungskraft, an welchem sich der Begriff der Kraft ursprünglich entwickelt hat. Historisch die erste war Newton's Definition der Bewegungskraft, wo diese durch das Produkt aus der Masse und Beschleunigung gemessen wird. Aber bekanntlich kann man die Bewegungskraft, die in einer bestimmten Richtung wirkt, auch messen durch die Arbeit, dividirt durch die Weglänge, oder durch die Arbeit, berechnet für die Einheit der Weglänge. Diese letztere Bestimmung ist einer viel breiteren Verallgemeinerung fähig, als die erste. Geht man nun zur Untersuchung der Bewegung fester Körper oder zusammengesetzter mechanischer Systeme über, deren Lage durch irgend welche Coordinaten (räumliche Abmessungen) gegeben wird, so findet man, dass statt der ursprünglichen Kräfte, die auf einen einzigen materiellen Punkt wirken, Gruppen von Kraftcomponenten eintreten, die zusammengenommen auf das Eintreten einer bestimmten Veränderung hinwirken, und die von den älteren Mechanikern als Momente der Kräfte für diese bestimmte Veränderung bezeichnet werden. Auch diese können wir allgemein definiren als die Arbeit, welche die vorhandenen Kräfte bei Eintritt einer Veränderung verrichten, dividirt durch diese Veränderung. Da man für die Rechnung meist verschwindend kleine Veränderungen voraussetzen muss, so ist diese Grösse auch zu bezeichnen als der Differentialquotient der Arbeit, genommen nach der zu verändernden Coordinate. So ist z. B. das Drehungsmoment gegebener Kräfte für einen um eine Axe drehbaren Körper die Arbeit, welche sie bei kleiner Drehung leisten, dividirt durch den entsprechenden Drehungswinkel. Der Druck einer Flüssigkeit ist die Arbeit, welche

ihre Elasticität bei kleinster Volumenzunahme leisten würde, dividirt durch diese Volumenzunahme; oder der Druck ist das auf Volumenzunahme hinwirkende Kraftmoment. Diese Bestimmung passt nicht bloss auf Gase, sondern auch auf tropfbare Flüssigkeiten, da auch in diesen jeder Druck, den sie ausüben, Widerstand gegen Volumenverkleinerung ist. So ist ferner die capillare Spannung der Oberfläche einer Flüssigkeit die Arbeit, welche auf Herstellung der Flächeneinheit einer solchen Fläche verwendet werden muss u. s. w. Jedem meiner Leser, welcher mathematische Mechanik studirt hat, werden diese Begriffe namentlich aus der Formulirung bekannt sein, welche Lagrange den Bewegungsgleichungen in generalisirten Coordinaten gegeben hat. Nun ist in vielen solchen Fällen schon statt des verwickelteren Ausdrucks des Momentes der Kräfte abkürzend der Ausdruck „Kraft“ gebraucht worden, und wenn man dabei die oben gegebene Definition beibehält, hat dieser Ausdruck ganz bestimmten Sinn und ist, so weit ich sehe, keiner Verwechselung ausgesetzt. Jedermann wird es natürlich finden, dass der Druck einer Flüssigkeit, die Spannung einer Membran, wie die einer Saite, als „Kräfte“ bezeichnet werden, obgleich Newton's ursprüngliche Definition nicht auf sie passt, nur muss, wo nicht wie in diesen Beispielen schon abkürzende Namen in der Sprache ausgebildet sind, die Art der durch Wirkung der Kraft zu verändernden Grösse angegeben werden. Ich würde vorschlagen, im Deutschen dazu die Präposition „zu“ anzuwenden. Also „die Kraft zur Aenderung einer Grösse p “ wäre die Arbeit, welche bei einer verschwindend kleinen Aenderung dp geleistet wird, dividirt durch dp . In diesem Sinne wäre der Druck einer Flüssigkeit: „die Kraft zur Volumenvergrösserung“, und die Capillarkraft: „die Kraft zur Oberflächenverkleinerung“. Die elektromotorische Kraft einer galvanischen Batterie ist die Arbeit, geleistet beim Durchgang der gewählten Elektricitätseinheit durch jeden Querschnitt der Strombahn. In diesem

Sinne wäre die elektrische Potentialfunction eines Leiters: „die Kraft zum Austreiben positiver Elektricität“; das ist offenbar der Sinn, den man früher mit dem nicht deutlich definirten Ausdrucke der „freien Spannung“ zu bezeichnen suchte. Und so wäre die elektromotorische Kraft einer Batterie: „die Kraft zum Durchtreiben positiver Elektricität“. Ich bitte, diese Reihe neuer Namen nicht als Vorschläge zur Abänderung der schon eingebürgerten zu betrachten, sondern nur als Beispiele, an denen man die Richtigkeit und Natürlichkeit des Sinnes einer solchen, vollkommen fest definirbaren Bezeichnung erkennen kann.

Danach wäre also, was ich „die freie Energie“ zu nennen vorschlage, bei chemischen Verbindungen, berechnet für die gewählte Einheit der Aequivalente, „die Kraft zur Verbindung äquivalenter Mengen“. Das ist offenbar der Begriff, den man mit dem Namen der Verwandtschaft bezeichnen wollte. Nur wäre dieser Begriff nun als eine bestimmte Grösse definirt.

Acceptiren wir diese Definition des Begriffs Verwandtschaft, so können wir sagen: „Von selbst eintreten und ohne Unterstützung durch äussere Kräfte weitergehen können nur solche chemische Prozesse, bei denen die Summe der thätig gewordenen Verwandtschaften wächst.“ Oder:

Maass der chemischen Verwandtschaft.

Es lässt sich also der Begriff der Kraft in vollkommen klarer und folgerichtiger Weise verallgemeinern, wenn wir als Maass der Kraft, welche irgend eine Veränderung hervorzubringen strebt, ansetzen die freie Arbeit, welche bei dieser Veränderung geleistet werden kann, dividirt durch den Betrag der Veränderung. Wenn beim Fortschritt der Veränderung sich der genannte Quotient nicht ändert, können wir ihn für beliebig grosse Werthe der Veränderung mit gleichem Werthe finden. Im Allgemeinen wird die genannte Voraussetzung nicht zutreffen. Dann müssen wir das Verhältniss für sehr kleine Stufen der Veränderung berechnen.

So kann also z. B. die Componente der nach einer bestimmten Richtung hin wirkenden Bewegungskraft definirt werden als die bei Durchlaufung einer verschwindend kleinen Wegstrecke geleistete Arbeit, dividirt durch die Wegstrecke. So ist die Spannung einer Saite die Kraft, welche auf Verkürzung ihrer Länge abzielt, gleich der bei einer geringen Verkürzung geleisteten Arbeit, dividirt durch diese Verkürzung. So ist der Druck einer Flüssigkeit die auf Verminderung des Volumens gerichtete Kraft u. s. w.

In diesem Sinne genommen, können wir die chemische Verwandtschaft zweier in festen Aequivalenten sich verbindenden Körper definiren als die freie Arbeit, welche bei der Vereinigung der Einheit ihrer Aequivalente geleistet wird. Wenn wir also 1 g Wasserstoff als eine Einheit der Aequivalente wählen und mit $\mathfrak{F}_0$ den Werth der freien Energie beider zusammen vor der Vereinigung bezeichnen, berechnet für die einem Gramm Wasserstoff äquivalenten Mengen, mit $\mathfrak{F}_1$ dieselbe nach der Vereinigung, so wäre $(\mathfrak{F}_0 - \mathfrak{F}_1)$ das Maass der Verwandtschaft, welche auf die genannte Art der Vereinigung hinarbeitet.

Alle von selbst vor sich gehenden Umsetzungsprocesse, welche Kälte entwickeln, müssen nothwendig solche sein, bei denen die latente Wärme durch die Umsetzung steigt, und der Aufwand freier Energie, in Wärme verwandelt, nicht zureicht, die Kälte auszugleichen.

Zusammenhang zwischen der latent werdenden
Wärme und der Aenderung der Kraft mit der
Temperatur.

Bekannt ist der Zusammenhang, in welchem die Veränderung der Wärmetönung mit der Temperatur einerseits und die specifischen Wärmen der anfänglich und schliesslich vorhandenen Körper andererseits mit einander stehen. Wenn wir die Wärmecapacität des anfänglich vorhandenen Körpers mit C_0 , die des zuletzt vorhandenen mit C_1 bezeichnen,

so wird diese Beziehung analytisch ausgedrückt durch die

$$\text{Gleichung: } \frac{\partial}{\partial \vartheta} [U_0 - U_1] = C_0 - C_1.$$

Eine ähnliche Beziehung muss nach der mechanischen Wärmetheorie bestehen zwischen der bei einer gewissen Zustandsänderung latent werdenden Wärme und der Aenderung der Kraft, mit welcher diese Zustandsänderung eintritt mit steigender Temperatur. Es ist nämlich, wenn wir mit $P \cdot dp$ die Arbeit bezeichnen, die bei constant bleibender Temperatur während der Zustandsänderung dp geleistet werden kann, $\vartheta \cdot \frac{\partial P}{\partial \vartheta} = \frac{\partial}{\partial p} [\vartheta \cdot S]$.

Hierin ist $\vartheta \cdot S$, wie wir oben gesehen, die latente Wärme; wenn sie mit steigendem p zunimmt, so heisst dies, es muss Wärme von aussen eintreten, um die durch die Aenderung bei reversibler Ausführung hervorgerufene Kälte aufzuheben. Die Kraft P , welche durch die Aenderung dp hervorgebracht wird, muss dann mit steigender Temperatur steigen. Letzteres wird also nothwendig immer der Fall sein müssen, wenn bei abnehmender Temperatur die betreffende Aenderung nicht mehr von selbst eintritt, wie z. B. Lösung eines Salzes in einer halbgesättigten Lösung. Bei allen Processen, welche von selbst Kälte entwickeln, muss das nothwendig der Fall sein. Es kann aber auch bei Processen vorkommen, welche bei nicht reversibler Ausführung Wärme entwickeln. In allen diesen Fällen ist die freie Energie grösser, als der Wärmetönung entspricht.

Die Zersetzungen aber, welche bei steigender Temperatur eintreten und bei sinkender Temperatur wieder zurückgehen (reversible Dissociationen), bei denen also die verbindende Verwandtschaft mit steigender Temperatur abnimmt, müssen nothwendig Wärme binden, wenn sie eintreten, und Wärme frei machen, wenn die Verbindung wiederum zu Stande kommt. Bei ihnen wird daher die freie Energie der Verwandtschaft kleiner sein als die Wärmetönung. Hierbei wird

also ein Theil der zur Steigerung der Temperatur zugeführten Wärme gebunden werden, und die Zersetzung kann nur bei dauernder Zuführung von Wärme vor sich gehen. Beispiele sind: Abdampfen von Lösungen, Zersetzung des rothen Quecksilberoxyds, des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia, Zinks. Bei einzelnen dieser Dissociationen, wie Cl.N.H_4 und N_2O_4 , geht die Wiedervereinigung bei sinkender Temperatur so schnell von Statten, dass man nur durch das vergrößerte Volumen, oder durch endosmotische Scheidung die Existenz der Dissociation nachweisen kann.

Nicht sicher gehören in diese Klasse diejenigen Zersetzungen, welche bei sinkender Temperatur nicht, wenigstens theilweise, die Verbindung wieder herstellen können; sicher gehören nicht hinein die, welche, nachdem der Process eingeleitet ist, auch nach Entfernung der Wärmequelle Wärme entwickeln und die Temperatur steigern, wie die Zersetzung des chlorsauren Kali. Im Gegentheil gilt für die normalen Fälle, wo die freie Energie der Verwandtschaft durch Null hindurch geht, die Regel, dass die Veränderungen in der Wärmebindung dem chemischen Prozesse, der sie hervorruft, immer hinderlich sind und durch Zu- oder Ableitung der Wärme erst beseitigt werden müssen, ehe derselbe weiter gehen kann.“

Das Scheiden von Helmholtz aus dem grossen Verbande der Berliner Universität, der er von nun an eigentlich nur noch als Ehrenmitglied angehörte, ist in der Geschichte seines nie rastenden wissenschaftlichen Wirkens markirt durch den seinem Freunde Eduard Zeller zu dessen fünfzigjährigem Doctorjubiläum gewidmeten philosophisch-naturwissenschaftlichen Aufsatz „Zählen und Messen, erkenntnisstheoretisch betrachtet“. Derselbe bildet eine wesentliche Ergänzung zu der von ihm vertretenen empiristischen Theorie, wonach die Axiome der Geometrie nicht mehr als unbeweisbare und keines Beweises bedürftige Sätze anerkannt werden,

und soll diese Theorie auch in Beziehung auf den Ursprung der arithmetischen Axiome rechtfertigen, die zu der Anschauungsform der Zeit in der entsprechenden Beziehung stehen.

Die bekannten fünf Axiome der Arithmetik 1. wenn zwei Grössen einer dritten gleich sind, sind sie unter sich gleich, 2. Associationsgesetz der Addition: $(a + b) + c = a + (b + c)$, 3. Commutationsgesetz der Addition: $a + b = b + a$, 4. Gleiches zu Gleichem addirt, giebt Gleiches, 5. Gleiches zu Ungleichen addirt, giebt Ungleiches, werden zunächst in Betreff ihrer Unabhängigkeit von einander und in ihrer Beziehung zur Erfahrung untersucht. Indem er das Zählen daraus herleitet, dass wir im Stande sind, die Reihenfolge, in der Bewusstseinsacte zeitlich nach einander eingetreten sind, im Gedächtniss zu behalten, wird für ihn die Lehre von den reinen Zahlen lediglich eine auf psychologischen Thatsachen aufgebaute Methode zur folgerichtigen Anwendung eines Zeichensystems von unbegrenzter Ausdehnung und Möglichkeit der Verfeinerung, zum Zwecke der Darstellung der verschiedenen, zu demselben Endergebniss führenden Verbindungsweisen dieser Zeichen. Nach der aus dieser Anschauung gewonnenen Definition der gesetzmässigen Reihe der positiven ganzen Zahlen und der Eindeutigkeit ihrer Aufeinanderfolge stellt er den Begriff der Addition der reinen Zahlen fest, indem er zunächst die Zeichenerklärung giebt, dass, wenn irgend eine Zahl mit einem Buchstaben a bezeichnet wird, die in der normalen Reihe darauf folgende mit $(a + 1)$ bezeichnet werden soll, und als Definition für $(a + b)$ diejenige Zahl der Hauptreihe aufstellt, auf welche man stösst, wenn man bei $(a + 1)$ Eins, bei $[(a + 1) + 1]$ Zwei u. s. w. zählt, bis man bis b gezählt hat. Und nun zeigt er, dass sich aus diesem Begriff der Addition der reinen Zahlen die Axiome der Arithmetik von der Gleichheit zweier Zahlen in Rücksicht einer dritten, das Associationsgesetz der Addition und das Commutationsgesetz nur durch die Uebereinstimmung des Ergeb-

nisses mit dem, welches aus dem Zählen von äusseren zählbaren Objecten hergeleitet werden kann, beweisen lassen. Die Zahlen sind ihm willkürliche Zeichen, um die Ordnung der Reihenfolge in der Zeit festzustellen, alles Zählen Anordnung der gezählten Dinge nach einer Reihenfolge in der Zeit, die Zusammensetzung der Zeittheile zu Zeitgrössen ist ihm Urtypus der Addition. Aber er giebt seine Definitionen für Objecte im Allgemeinen; die Definition der Gleichheit ist ihm: wenn zwei Dinge einem dritten gleich sind, sind sie unter sich gleich; die Permutation (Combination) ist die Zusammenfügung verschiedener Dinge, in der die Ordnung der Zusammenfügung nicht gleichgültig ist, Addition die Verbindung gleichartiger Dinge, unabhängig von der Ordnung der Zusammenfügung, Multiplication ist (wenigstens in allen Anwendungen), wie er in einer Notiz hervorhebt, die Verbindung ungleichartiger Grössen, wobei die Ordnung der Zusammenfügung gleichgültig ist; denn Einheiten irgend welcher Art werden mit abstracten Zahlen, oder horizontale mit verticalen Linien, oder Wege mit Massen multiplicirt. In den übrigen mathematischen Operationen ist die Ordnung nicht gleichgültig. Endlich ist ihm Grösse eine additive Verbindung gleichartiger Einheiten oder Theile, gleiche Grössen, die aus paarweise gleichen Theilen zusammengesetzt sind; additive Verbindung von Grössen ist Summe.

Indem nun also Objecte, welche in irgend einer bestimmten Beziehung gleich sind und gezählt werden, als Einheit der Zählung, die Anzahl derselben als eine benannte Zahl und die besondere Art der Einheiten, die sie zusammenfasst, als Benennung der Zahl bezeichnet werden, wird der Begriff der Gleichheit zweier Gruppen von benannten Zahlen gleicher Benennung durch dieselbe Anzahl festgestellt. Nennt man nun Objecte oder Attribute von Objecten, die mit ähnlichen verglichen den Unterschied des grösser, gleich oder kleiner zulassen, Grössen — worüber nur die empirische Kenntniss gewisser Seiten des physikalischen Ver-

haltens beim Zusammentreffen und Zusammenwirken mit anderen entscheiden kann — und können wir diese Grössen durch eine benannte Zahl ausdrücken, so nennen wir diese den Werth der Grösse und das Verfahren, durch welches wir die benannte Zahl finden, die Messung derselben. So messen wir eine Kraft entweder durch die Massen und Bewegungen des Systems, von welchem sie ausgeübt wird, oder bei der dynamischen Messung durch die Massen und die Bewegung des Systems, auf welches sie wirkt, oder endlich bei der statischen Methode der Kraftmessung dadurch, dass wir die Kraft mit bekannten Kräften ins Gleichgewicht bringen. Es bleibt somit nur die Frage zu beantworten, wann können wir Grössen durch benannte Zahlen ausdrücken, und was wird damit an thatsächlichem Wissen erreicht? Und zu diesem Zwecke stellt nun Helmholtz die für die Physik so interessanten und wichtigen Betrachtungen an über physische Gleichheit und über das Commutations- und Associationsgesetz physischer Verknüpfungen, wobei die Addition in etwas erweiterter Form als eine solche von Grössen gleicher Art definirt wird, deren Ergebniss sich nicht ändert durch Vertauschung der Glieder mit gleichen Grössen gleicher Art. So hält Helmholtz auch in der Arithmetik, oder in der transcendentalen Anschauung von der Zeit in Betreff der Axiome derselben Kant gegenüber den Standpunkt fest, den er in seinen Raumuntersuchungen vertreten.

Noch im Winter vor dem Uebergange in sein neues Amt gestaltete Helmholtz seine meteorologischen Untersuchungen, die ihn schon seit längerer Zeit beschäftigten, weiter zur Veröffentlichung aus, brachte dieselben jedoch nach Mittheilung einiger der gewonnenen Resultate, die er im Mai 1888 der Akademie vorlegte, wie wir sehen werden, erst im folgenden Jahre zu einem derartigen Abschluss, dass seine darauf bezüglichen Arbeiten von den Meteorologen als die mathematisch-physikalische Grundlage ihrer Wissenschaft bezeichnet werden konnten.

Schon seit mehr als zehn Jahren war das Helmholtz'sche Haus der Sammelpunkt der auserlesensten Geister der neuen Reichshauptstadt gewesen; hier fanden sich — nicht auf neutralem, sondern auf einem für alles Gute und Schöne empfänglichen Boden — die ernstesten Denker mit den genialsten Künstlern zusammen und befruchteten gegenseitig Verstand und Gemüth; die Schüler Moltke's und die Eingeweihten Bismarck's fanden Fühlung unter der olympischen Ruhe des grossen Naturforschers und an der Hand der ausgezeichneten Frau, welche hier ihre glänzende Gabe entfaltete, die verschiedensten Geister mit einander in Berührung zu bringen; äussere Stellung allein bedeutete wenig für sie, wenn nicht Vorzüge des Geistes oder vornehmer ästhetischer Gesinnung kenntlich waren.

„Ich habe mich mein Leben lang gegen ein niedriges Niveau von Umgang gewehrt, und wo es mir nicht octroyirt ward, es mir auch ferne gehalten. Gute Lebensformen und einen geistigen Inhalt, der nach irgend einer Richtung hin mir überlegen oder doch interessant ist, habe ich als erstes Erforderniss zum Verkehr stets empfunden. Hierin darf man nicht bescheiden sein, wenn man nicht in der Mittelsorte untergehen will.“

Die Uebersiedelung in die neue Präsidentenwohnung in Charlottenburg bot den geselligen Beziehungen einen „intimeren, vielleicht noch harmonischeren Rahmen, welchem der Takt für das historisch gewordene sein individuelles Gepräge aufdrückte und eine stimmungsvolle Eigenart verlieh“. Unter dem Walten der hohen Gaben geistiger Schöpfungskraft und künstlerischer Feinfühligkeit wirkten die Töne Joachim's berückend und verheissungsvoll, und die Bilder Lenbach's „wie ein Hauch der Nähe, der Unendlichkeit und des Bleibenden von allem Guten und Grossen.“
