

**OSTWALDS KLASSIKER  
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN**

**Band 299**

---

**Über Thermodynamische  
Gleichgewichte**

von  
**Max Planck**

---

Verlag Harri Deutsch

OSTWALDS KLASSIKER  
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN  
Band 299



Max Planck  
23.4.1858 - 4.10.1947

OSTWALDS KLASSIKER  
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

Band 299

Über Thermodynamische Gleichgewichte

von  
Max Planck

Herausgegeben  
und eingeleitet von  
Werner Ebeling  
und  
Dieter Hoffmann



Verlag Harri Deutsch

Quellangabe für das Porträt von Max Planck auf der Schutztitelrückseite:  
Archiv der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

*Bibliografische Informationen Der Deutschen Nationalbibliothek*

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

**ISBN 978-3-8171-3299-5**

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

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

© Wissenschaftlicher Verlag Harry Deutsch GmbH

Frankfurt am Main, 2008

1. Auflage 2008

Druck: Roach - Buch Druckerai GmbH, Schöffitz

Printed in Germany

## Inhalt

Die originalgetreue Wiedergabe der Artikel wurde weitgehend gewahrt. So wurden die Titel der Zeitschriften innerhalb des Textes in der ursprünglichen Schreibweise übernommen, deshalb kann es zu Unstimmigkeiten in der Rechtschreibung kommen. Die Seitenüberschriften und ihre Seitenzahlen wurden durch neue ersetzt. Zum Auffinden von Anmerkungen und Hinweisen sind daher statt der in den Arbeiten starrten Seitenzahlen der Originalschriften meiste die hier rechtsstehenden Seitenzahlen zu benutzen.

Lebensdaten	III
Vorwort	V
Max Planck und die Thermodynamik von W. Ebsing und D. Hoffmann	VII

### Max Planck: Über Thermodynamische Gleichgewichte

Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen Habilitationsschrift, München 1880	1-63
Die Theorie des Sättigungsgesetzes Annalen der Physik 13 (1881), S. 535-549	64-72
Verdampfen, Schmelzen, Sublimieren Annalen der Physik 15 (1882), S. 446-475	73-102
Über die molekulare Konstitution verdünnter Lösungen Zeitschrift für physikalische Chemie 1 (1887), S. 577-582	103-108
Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen Annalen der Physik 34 (1888), S. 139-154	109-124
Über die Dampfspannung von verdünnten Lösungen flüchtiger Stoffe Zeitschrift für physikalische Chemie 2 (1888), S. 405-414	125-134
Über den osmotischen Druck Zeitschrift für physikalische Chemie 6 (1890), S. 187-280	135-137

Über die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte	Annalen der Physik 40 (1890), S. 561-576	139-154
Allgemeines zur neueren Entwicklung der Wärmetheorie	Zeitschrift für physikalische Chemie 8 (1891), S. 647-656	155-164
Zur Thermodynamik und Dissoziationslehre binärer Elektrolyte	Zeitschrift für physikalische Chemie 4 (1902), S. 212-221	165-178
Über die Grundlagen der Lösungstheorie, eine Erweiterung	Annalen der Physik 10 (1903), S. 416-445	179-188
Rezension zu J. W. Gibbs: Elementary Principles in statistical Mechanics, developed with especial reference to the rational foundation of Thermodynamics	New York 1902. Beiblätter zu den Annalen der Physik 27 (1903), S. 748-753	189-194
Über die Potentialdifferenz verdünnter Lösungen, 1. Mitteilung	Sitzungsberichte Preussische Akademie der Wissenschaften 1927, S. 285-288	195-198
Über die Potentialdifferenz verdünnter Lösungen, 2. Mitteilung	Sitzungsberichte Preussische Akademie der Wissenschaften 1929, S. 9-11	199-201
Über die Grenzschicht verdünnter Elektrolyte	Sitzungsberichte Preussische Akademie der Wissenschaften 1930, S. 367-373	203-209
Über die Grenzschicht verdünnter Elektrolyte, 2. Mitteilung	Sitzungsberichte Preussische Akademie der Wissenschaften 1931, S. 113-122	210-219
Über die Grenzschicht verdünnter Elektrolyte, 3. Mitteilung	Sitzungsberichte Preussische Akademie der Wissenschaften 1933, S. 362-368	220-226
Zur Theorie der Diffusion von Elektrolyten	Zeitschrift für Physik 93 (1935), S. 696-697	227-228
Zur Theorie der Elektrizitätserregung in Elektrolyten	Zeitschrift für Physik 94 (1935), S. 469-472	229-232
Bemerkungen über Quantitätsparameter, Intensitätsparameter und stabiles Gleichgewicht	Physica II (1935), S. 1029-1032	233-236

## *Lebensdaten*

### **Max Planck**

(1858–1947)

- 1858 geboren am 23. April in Kiel  
1874 Abitur am Maximilians-Gymnasium München  
1874–79 Studium der Physik in München und Berlin  
1879 Promotion an der Universität München mit der Arbeit „Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie“  
1880 Habilitation mit der Untersuchung „Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen“  
1880–85 Privatdozent an der Universität München  
1885–89 a. o. Professor für theoretische Physik an der Universität Kiel  
1887 Heirat mit Marie Meier (1861–1909)  
1889 Extraordinarius und Direktor des Instituts für theoretische Physik an der Universität Berlin  
1892 Ernennung zum Ordinarius  
1894 Mitglied der Preussischen Akademie der Wissenschaften (1912–38 deren beständiger Sekretar)  
1894 Beginn der Arbeiten zur Wärmestrahlungstheorie  
1900 Vorträge vor der Physikalischen Gesellschaft in Berlin zum Planckschen Strahlungsgesetz mit der Quantenhypothese  $E = h\nu$   
1914 Heirat mit Margta von Hoeßlin (1882–1949)  
1913–14 Rektor der Universität Berlin  
1918 Nobelpreis für Physik (verliehen 1920)  
1926 Emeritierung  
1930–37 Präsident der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft  
1947 am 4. Oktober in Göttingen gestorben



## Vorwort

Max Planck gilt gemeinhin als der „Vater der Quantentheorie“, der mit seinem Strahlungsgesetz und der Quantenhypothese  $E = h\nu$  den Anstoß für die Entwicklung der Quantenphysik und damit einer neuen physikalischen Denkart gab. Dass diese revolutionäre Entdeckung in ein umfangreiches thermodynamisches Schaffen eingebettet und nachhaltig von diesem geprägt war, ist heute vielen meist nicht bewusst. Mit fundamentalen Arbeiten über den zweiten Hauptsatz und zum Entropiebegriff hatte Planck im ausgehenden 19. Jahrhundert maßgeblich zur Entwicklung der Thermodynamik beigetragen und sich damit zu einem der führenden Physiker seiner Zeit profilieren können. Diese Seite des Planckschen Lebenswerks, die Pioniercharakter besaß und ihn zu einem der bedeutendsten Thermodynamiker macht, ist selbst bei Vertretern dieses Forschungsgebietes fast vergessen. Trotz ihrer zentralen Bedeutung für das physikalische Schaffen Plancks gibt es bisher keine zusammenfassenden Untersuchungen zu dessen thermodynamischen Arbeiten. Martin Klein, Hans Kangro oder Hans-Georg Schöpf haben zwar in ihren wegweisenden Untersuchungen die Bedeutung von Plancks Entropieverständnis für die Formulierung des Planckschen Strahlungsgesetzes und der Quantenhypothese herausgestellt, doch geschah dies immer nur in Hinblick auf diesen konkreten Kontext, und bei keinem stand der Thermodynamiker Planck im Mittelpunkt der Betrachtungen.

Inwiefern betritt die vorliegende Edition Neuland. Sie fasst die wichtigsten Arbeiten von Max Planck zum Problemkreis thermodynamisches Gleichgewicht, verdünnte Lösungen und

Elektrolytheorie zusammen und versucht so, einen repräsentativen Einblick in zentrale Teile seines thermodynamischen Schaffens zu geben. Diese Arbeiten knüpfen unmittelbar an Plancks Dissertation an und fast sechs Jahrzehnte später beschreiben sie faktisch auch das wissenschaftliche Schaffen des Physikers. Die zwanzig aufgenommenen Aufsätze aus den Jahren zwischen 1880 und 1935 umspannen so nicht nur inhaltlich, sondern auch zeitlich das Plancksche Lebenswerk. Im Mittelpunkt stehen dabei die Untersuchungen über thermodynamische Gleichgewichte, für die er in seinen Arbeiten eine allgemeine Theorie entwickelte, deren Fruchtbarkeit sich nicht zuletzt bei der Anwendung auf verdünnte Lösungen und Elektrolyte zeigte.

Die Wiedergabe der Beiträge erfolgt nach der Jubiläumsausgabe der „Physikalischen Abhandlungen und Vorträge“ von Max Planck aus dem Jahre 1958, wodurch jedoch die originalen Seitenzahlungen und -umbrüche der jeweiligen Zeitschriftenaufsätze verlorengegangen sind; auf diese wird aber im Inhaltsverzeichnis und auch in den Fußnoten verwiesen.

Abschließend sei dem Harri Deutsch Verlag, namentlich Christine Bömsch und Martin Kegel, für die Möglichkeit gedankt, den Thermodynamiker Max Planck mit diesem Band der Reihe *Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften* anlässlich seines 150. Geburtstages angemessen zu würdigen.

Berlin, im Februar 2008

Werner Ebeling und Dieter Hoffmann

## *Max Planck und die Thermodynamik*

Werner Ebeling und Dieter Hoffmann

... tief durchführungen von der Bedeutung dieser Aufgabe (setzte ich) das Studium der Entropie, die ich neben der Energie als die wichtigste Eigenschaft eines physikalischen Gebildes betrachtete, weiter fort. Da ihr Maximum den Gleichgewichtszustand bezeichnet, so ergaben sich aus der Kenntnis der Entropie alle Gesetze des physikalischen und des chemischen Gleichgewichts. Das führte ich in den folgenden Jahren mit verschiedenen Arbeiten im Einzelnen durch. Zunächst für Aggregatzustandsänderungen, in meiner Münchener Habilitationsschrift vom Jahre 1880, dann für Gasmischungen. Überall zeigten sich fruchtbare Ergebnisse“<sup>1</sup>

Dies liest man in der wissenschaftlichen Selbstbiographie von Max Planck, die dieser im Winter 1944/45 für die Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina in Halle verfaßt hatte.<sup>2</sup> Planck beschrieb damit ein Forschungsprogramm, das er als junger Privatdozent in München sowie als Extraordinarius in Kiel und Berlin zwischen 1880 und der ersten Hälfte der 1890er Jahre durchführte und das für seine physikalischen Forschungen zentral wurde. Zuvor hatte der am 23. April 1858 in Kiel Geborene an der Münchener Lud-

1. M. Planck, Wissenschaftliche Selbstbiographie. In: M. Planck, *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*. Braunschweig 1958 (im folgenden PAV), Bd. 3, S. 378f.

2. M. Planck, Wissenschaftliche Selbstbiographie. *Acta Historica Leopoldina* N. 19, 1990. In: PAV, Bd. 3, S. 374–407.

wig-Maximilians-Universität im jugendlichen Alter von gerade 21 bzw. 22 Jahren promoviert und sich habilitiert. Bereits mit seiner Dissertation und der Habilitation fand Planck das Thema, das sein wissenschaftliches Schaffen bestimmen sollte: die Thermodynamik und insbesondere den zweiten Hauptsatz mit dem Entropiebegriff.

Seine Inauguraldissertation „Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie“<sup>3</sup> von 1879 war im wesentlichen eine Exegese der Schriften von Rudolf Clausius, die jedoch in einigen Punkten weit darüber hinausgeht. Clausius hatte 1850 eine erste Formulierung des zweiten Hauptsatzes gegeben, die besagt, dass Wärme spontan immer vom wärmeren zum kälteren Körper fließt. In nachfolgenden Arbeiten wurde diese Aussage präzisiert bis hin zur Einführung des Entropiebegriffs im Jahre 1865. Unabhängig von Clausius hat auch der englische Physiker William Thomson, der spätere Lord Kelvin, dieses Naturgesetz entdeckt und ihm die Form gegeben, dass Prozesse, die mechanische Arbeit nur auf Kosten der Abkühlung eines Wärmereservoirs erzeugen, unmöglich sind.<sup>4</sup> Planck knüpfte an Clausius an und stellt in seiner Dissertation mancherlei Widersprüche und Unklarheiten klar, die die Clausiusschen Schriften noch in großer Zahl durchziehen. Bei seiner intensiven Beschäftigung mit den Clausiusschen Gedankengängen drang Planck tief in das Wesen des Entropiebegriffs ein und machte deutlich, dass der zweite Hauptsatz nicht allein für eine spezielle Gruppe physikalischer Prozesse Gültigkeit beanspruchen kann, sondern als Naturgesetz von allgemeiner Bedeutung ist. Schließlich verfasste er den zweiten Hauptsatz als Prinzip der Entropievermehrung, womit Planck den modernen Formulierungen des

<sup>3</sup> PAV, Bd. 1, S. 1–61.

<sup>4</sup> Vgl. W. Scherrer (Hrsg.), *Geschichte der Physik*, Berlin 1988, S. 244ff.

zweiten Hauptsatzes, die die Positivität der Entropieproduktion postulieren, bereits sehr nahe kam. Damit hatte die Plancksche Promotionsschrift nicht nur rezeptiven Charakter, sondern sie drang bereits zu wesentlichen neuen Schlussfolgerungen vor, die Planck in seinem folgenden Schaffen immer mehr erweiterte und auf einen größeren Kreis von Phänomenen angewendete. Ein zentrales Postulat der Planckschen Dissertation lautet:

„Wie das Princip der Energie, so ist auch das der Entropie ursprünglich aus der Beobachtung gewisser Kreisprocesse hervorgegangen, doch beschränkt sich seine Bedeutung ebenso wenig auf solche, wie die des ersten Princip, vielmehr findet es unmittelbare Anwendung auf jeden in der Natur vor sich gehenden Process ... (erstreckt sich) auf alle uns bekannten physikalischen und chemischen Erscheinungen.“<sup>5</sup>

Ein solch universelles Verständnis des zweiten Hauptsatzes stieß in der zeitgenössischen Physik keineswegs auf ungeteilte Zustimmung. Wie sich Planck in seiner Selbstbiographie erinnert, lehnte Gustav Kirchhoff, neben Hermann von Helmholtz damals der bedeutendste und einflussreichste Physiker in Deutschland, seinen Inhalt ausdrücklich ab und meinte, dass der Entropiebegriff und damit der zweite Hauptsatz nur auf reversible Vorgänge und thermische Prozesse angewendet werden dürfe.<sup>6</sup> Darüber hinaus stellte Planck in seiner Arbeit heraus, dass neben der Energie die Entropie die wichtigste Eigenschaft eines physikalischen bzw. thermodynamischen Systems ist und diese nicht nur seinen Ordnungszustand charakterisiert, sondern vor allem auch ein Maß für die Irreversibilität eines Prozesses darstellt. Irreversible Pro-

5. PAV, Bd. 1, S. 296f.

6. PAV, Bd. 3, S. 378.

zesse sind immer mit Entropieerzeugung verbunden, wegen in reversiblen Prozessen die Entropie konstant bleibt, in isolierten Systemen kann die Entropie niemals abnehmen.

Zu den Kernpunkten des Planckschen Entropieverständnisses gehörte, dass das Maximum der Entropie den Gleichgewichtszustand kennzeichnet und sich daher aus der Kenntnis der Entropie alle Gesetze thermodynamischer Gleichgewichtszustände ergeben – eine Auffassung, die die Grundlage unseres modernen Verständnisses von thermodynamischen Gleichgewichten ist. Diesen widmete Planck auch seine erste, die Anwendungen des zweiten Hauptsatzes behandelnde wissenschaftliche Forschungsarbeit, die Habilitationsschrift „Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen“<sup>7</sup>. Sie knüpft ebenfalls unmittelbar an die Schriften von Clausius und dessen Versuche an, den zweiten Hauptsatz auf die Lösung von Problemen der Phasengleichgewichte und chemischen Gleichgewichte anzuwenden. Die Habilitationsschrift war weniger grundsätzlich orientiert als die Dissertation und widmete sich vielmehr ganz konkreten Anwendungen. Aus heutiger Sicht ist interessant, dass Planck von der Elastizitätstheorie ausgeht und diese in thermodynamische Betrachtungen einbettet. Er behandelte Festkörper, Flüssigkeiten und Gase und kam zu konkreten Aussagen über Phasengleichgewichte und die Koexistenz von Aggregatzuständen. Es finden sich zwar verschiedene Hinweise auf relevante experimentelle Untersuchungen, doch die verwandten Arbeiten von Johannes Diderik van der Waals und Josiah Willard Gibbs kannte Planck damals noch nicht.

Ausgehend von seiner Habilitationsschrift folgte er in den folgenden Jahren seinem Forschungsprogramm „Thermody-

<sup>7</sup> M. Planck: Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen, München 1889, im vorliegenden Band S. 1–68.

namisches Gleichgewicht“ und untersuchte in weiteren Arbeiten systematisch die thermodynamischen Gleichgewichtsprozesse verschiedener physikalisch-chemischer Systeme. Seine erste Arbeit in dieser Serie, „Die Theorie des Sättigungsgesetzes“<sup>8</sup>, stellt in enger Beziehung zu den Arbeiten des holländischen Physikers van der Waals über den Phasenübergang vom dampfförmigen in den flüssigen Zustand. Sie wurden von Planck kurz referiert und boten die Grundlage, um die bereits von Clausius vorgeschlagene, aber nur in Worten dargestellte Zustandsgleichung für Kohlensäure exakt zu formulieren. Davon ausgehend, berechnete Planck verschiedene Eigenschaften des Wassers auf sehr elegante Weise, darunter den Gleichgewichtsdruck gesättigten Wasserdampfes und insbesondere die Verdampfungswärme. Planck ist damit einer der ersten theoretischen Physiker, der sich eingehend mit den Eigenschaften des Wassers beschäftigte. Die erhaltenen Werte wurden in einer Tabelle zusammengefasst und mit den von Thomas Andrews kurz zuvor experimentell ermittelten Daten verglichen, wobei ihre Übereinstimmung nach den Worten Plancks „so gut (ist), wie man nur erwarten kann“; den heutigen Leser irritiert in diesem Zusammenhang das Fehlen jeglicher Fehlerbetrachtung oder gar Fehlerrechnung.

Plancks nächster Aufsatz „Verdampfen, Schmelzen, Sublimieren“<sup>9</sup> ist nicht nur wesentlich länger, sondern hat auch einen sehr viel grundsätzlicheren Charakter. Er enthält eine umfassende Theorie der Phasengleichgewichte von einkomponentigen Systemen. Planck fasste zunächst den aktuellen Forschungsstand zusammen, wobei er vor allem die Arbeiten von van der Waals und Kirchhoff, aber auch die des amerika-

<sup>8</sup> M. Planck: Die Theorie des Sättigungsgesetzes. *Annalen der Physik* (im folgenden: *AdP*) 13 (1881) S. 533–543, im vorliegenden Band S. 64–72.

<sup>9</sup> M. Planck: Verdampfen, Schmelzen, Sublimieren. *AdP* 15 (1882) S. 446–475, im vorliegenden Band S. 75–102.

nischen Physikers Gibbs würdigte. Von letzterem, seinem großen Konkurrenten auf diesem Gebiet, entlehnte er einige geometrische Methoden der Darstellung von Plusengleichgewichten, allerdings ohne dabei von einem anderen, ebenfalls sehr fruchtbaren Konzept, den Gibbsschen chemischen Potentials, Gebrauch zu machen. Plancks Interesse war in diesem Artikel auf das Wasser fokussiert und er verglich seine Berechnungen mit den vorhandenen experimentellen Daten für die entsprechenden Phasenübergänge. Wie oben schon erwähnt, zählt Planck damit zu den Pionieren der Physik des Wassers, das heute ein umfangreiches und gut erschlossenes Forschungsfeld ist – mit unzähligen Monographien und Tabellenwerken, die die Eigenschaften des Wassers beschreiben.<sup>10</sup> Planck selbst interessierte sich vor allem für die „drei kritischen Punkte, in welchen je zwei Aggregatzustände identisch werden ... und es entsprechen ihnen je ein Werth der kritischen Temperatur, des kritischen Drucks und des kritischen Volumens.“<sup>11</sup> Alle Berechnungen zum Tripelpunkt – wie wir in moderner Terminologie sagen würden – wurden ungemein exakt und detailliert ausgeführt. Zum Schluss stellte Planck nochmals heraus:

„Alle im Vorhergehenden ausgesprochenen Sätze sind strenge Folgerungen aus dem einen Satz, dass das stabile Gleichgewicht dem Maximum der Entropie entspricht, und dieser Satz wiederum folgt aus dem allgemeineren, dass durch jeden Naturprozess die Summe der Entropien aller an demselben beteiligten Körper vergrößert wird. Auf die Erscheinungen der Wärme angewendet, bildet dieses Gesetz den allgemeinsten Ausdruck des zweiten

10) Vgl. F. Franks (Ed.): *Water – A comprehensive treatise*, Vol. 1–6, New York (1972ff).

11) AdP 15(1882) S. 459, im vorliegenden Band S. 86.



Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie und ist für diesen Fall von mir ausführlich bewiesen worden“<sup>12</sup>

Darüber hinaus hat Planck in diesem Aufsatz nochmals explizit darauf hingewiesen, dass er bei der von ihm angestrebten Begründung der „ausnahmslosen Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes“ den Gebrauch irgendwelcher spezieller Hypothesen und namentlich des Atomismus sowie die Anwendung wahrscheinlichkeitstheoretischer Methoden ablehnte. Daher wählte er bei seinen grundlegenden Überlegungen zum zweiten Hauptsatz und dem Entropiebegriff einen konsequent phänomenologischen Ansatz und versuchte, diesen auch in den meisten seiner frühen thermodynamischen Arbeiten auszuführen. In diesem Sinne stellte er fest, dass

„der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, consequent durchgeführt, unverträglich mit der Annahme endlicher Atome ist — verschiedenartige Anzeichen (scheinen mir) darauf hinzudeuten, dass man trotz der grossen bisherigen Erfolge der atomistischen Theorie sich schliesslich doch noch einmal zu einer Aufgabe derselben und zu Annahme einer kontinuierlichen Materie wird entschliessen müssen.“<sup>13</sup>

Planck irrte in diesem Punkt. Seine späteren Forschungen zur Wärmestrahlungstheorie und vor allem die Begründung seiner Strahlungsformel haben ihm schließlich selbst die Bedeutung des wahrscheinlichkeitstheoretischen Konzepts nahegebracht und gezeigt, dass nur auf atomistischer Grundlage und mit Hilfe der kinetischen Gastheorie ein schlüssiges Verständnis von Entropie und Irreversibilität zu erzielen war. Bis dahin hat er aber noch mit einer Fülle von Arbeiten eindrucksvoll die große Leistungskraft der phänomenologischen

12. Ebenda, S. 471, im vorliegenden Band S. 100

13. Ebenda, S. 475, im vorliegenden Band S. 102

Thermodynamik bei der Lösung konkreter physikochemischer Probleme demonstriert. In diesem Zusammenhang verdient ebenfalls seine Aufsatzserie aus dem Jahre 1887, „Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie“<sup>14</sup>, Erwähnung, da sie neben allgemeinen Ausführungen zur Entropievermehrung auch die Behandlung ganz konkreter physikalischer Phänomene umfasst und beispielsweise erstmals eine theoretische Erklärung der 1886 von François Raoult und Jacobus Henricus van 't Hoff empirisch gefundenen Bedingungen für die Gefrier- und Siedepunkt-änderung verdünnter Lösungen lieferte. Mit all diesen Arbeiten trug Planck zur theoretischen und begrifflichen Fundierung der physikalischen Chemie bei und hat darüber hinaus die weitere Ausgestaltung der phänomenologischen Thermodynamik entscheidend gefördert.

In einem Aufsatz aus dem Jahre 1883, „Über das thermodynamische Gleichgewicht von Gasgemengen“<sup>15</sup>, untersucht Planck das thermodynamische Gleichgewicht von Gasteaktionen und wendet dabei erstmals die von Helmholtz kurz zuvor eingeführte thermodynamische Funktion der freien Energie erfolgreich an. Die Planckschen Arbeiten führen unmittelbar in das Gebiet der chemischen Thermodynamik hinüber und die Anwendung der thermodynamischen Methoden und Erkenntnisse auf chemische Prozesse ist ohne Berücksichtigung der freien Energie kaum möglich. Gerade die in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts expandierende chemische Industrie und insbesondere die Großproduktion von Düngemitteln waren an solchen Erkenntnissen dringend interessiert, da ohne dieses Wissen chemische Großprozesse nicht oder nur unzureichend beherrschbar waren bzw. ineffi-

14 M. Planck: Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie. *AdP* 30(1887) S. 562-582; 31(1887) S. 189-203; 32(1887) S. 462-503 (PAV, Bd. 1, S. 196-277).

15 *AdP* 19(1883) S. 358-378 (PAV, Bd. 1, S. 164-184).

zient abliefern. Insofern folgten Plancks Untersuchungen wohl nicht allein der „göttlichen Neugier“, sondern wurden sicherlich auch von diesen praktischen Kontexten getragen – allerdings lassen sich konkrete Belege dafür in den Planckschen Publikationen oder in seiner nur spärlich überlieferten Korrespondenz nicht finden.

Eine besondere Rolle spielte in Plancks frühen Arbeiten die Theorie der verdünnten Lösungen. Unmittelbar nachdem van 't Hoff und Svante Arrhenius 1887 ihre Hypothesen über die Dissoziationsvorgänge in Lösungen und Elektrolyten vorlegten, entwarf Planck die thermodynamische Theorie, welche die physikalische Erklärung dieser Hypothesen lieferte.<sup>16</sup> Er formulierte u. a. die Massenwirkungsgesetze für die Dissoziation von Molekülen in Ionen. Plancks Theorie wurde allerdings von Arrhenius nicht anerkannt, weil er die Auffassung vertrat, dass die Thermodynamik und damit der Entropiebegriff nicht auf Ionen anwendbar wären. Planck machte deutlich, dass die thermodynamischen Gesetze unabhängig davon gelten, ob es sich nun um geladene oder ungeladene Teilchen handele, d. h. eben universellen Charakter besitzen. Der größte Teil seiner Fachkollegen folgte Plancks Argumenten. Jahrzehnte später, im Jahre 1924, kam Planck noch einmal auf das Gleichgewicht von Ionen und neutralen Molekülen zurück, indem er die Gleichungen für das Ionisationsgleichgewicht in Plasmen formulierte.<sup>17</sup>

Als Planck seine Theorie der Gleichgewichte in verdünnten Lösungen und Elektrolyten formulierte, war er noch ein junger und aufstrebender Professor an der Universität Kiel. Die Aufmerksamkeit und Anerkennung, die diese Arbeiten

16 M. Planck, Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen, *AdP* 34 (1888) S. 179–184, im vorliegenden Band S. 109–114.

17 M. Planck, zur Quantentheorie der Bohrschen Atommodelle, *AdP* 75 (1924) S. 871–884 (PAA, Bd. 2, S. 577–583).

n.a. bei Helmholtz erfuhren, der damals ehrfurchtsvoll-ironisch als „Reichskanzler der Physik“ bezeichnet wurde<sup>18</sup>, haben dazu beigetragen, dass Planck in diesem einen einflussreichen Förderer und Mentor fand. Helmholtz beschäftigte sich seit den frühen 1870er Jahren mit verwandten Problemen, die ihn sowohl zur Einführung des schon erwähnten Begriffs der freien Energie führten, als auch den Zusammenhang der Wärmetönung chemischer Reaktionen mit den elektromotorischen Kräften galvanischer Batterien untersuchen ließen. Ebenso wichtig waren Anwendungen der Theorie auf elektrische Doppelschichten an elektrischen Grenzflächen, da sie sowohl wichtige Grundlagen für die moderne physikalische Chemie und Biophysik als auch für die heutige Halbleiterelektronik legten.

Wie die Untersuchungen Plancks über die thermoelektrischen und elektromotorischen Kräfte zeigen<sup>19</sup>, lagen diese Probleme auch im Fokus von Plancks damaligen Forschungsinteressen. Diese bildeten einen speziellen Schwerpunkt seiner frühen thermodynamischen Forschungen. Seine Arbeit über „Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen“<sup>20</sup> kann sogar als fundamental bezeichnet werden und zählt zu den wichtigsten Arbeiten Plancks. Planck erschließt sich mit der Elektrolytheorie ein neues Forschungsfeld von hoher theoretischer und praktischer Relevanz.<sup>21</sup>

18 Vgl. D. Hoffmann, W. Ebeling: „Reichskanzler der Wissenschaften“ – Zum 100. Todestag von Hermann von Helmholtz, *Physikalische Blätter* 50 (1994) S. 827–832.

19 M. Planck: Zur Theorie der Thermoelektrizität in metallischen Leitern, *AdP* 36 (1889) S. 624–643, S. 936. Über die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte, *AdP* 40 (1890) S. 561–576, im vorliegenden Band S. 139–154.

20 M. Planck: Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen, *AdP* 34 (1888) S. 139–154, im vorliegenden Band S. 109–124.