Veröffentlichungen selten zu finden ist, nämlich neue, auch für die Fachleute überraschende Gedanken. Ich will hier nur an zwei erinnern, die zu weitreichenden wissenschaftlichen Untersuchungen geführt haben.

Der eine Gedanke ist in der Rede über die neuere Entwicklung von *Faradays* Ideen über Elektrizität enthalten. Hier findet sich der Satz: „Wenn wir Atome der chemischen Elemente annehmen, so können wir nicht umhin, weiter zu schließen, daß auch die Elektrizität, positive sowohl wie negative, in bestimmte elementare Quanta geteilt ist, die sich wie Atome der Elektrizität verhalten.“ Hiermit ist eine der fruchtbarsten Ideen der neuen Physik ausgesprochen, die erst viele Jahre später genügend beachtet wurde und der Wissenschaft ganz neue Wege gewiesen hat.

Die zweite Überlegung ist in dem Vortrage „Über die Wechselwirkung der Naturkräfte“ mitgeteilt und bezieht sich auf eine mögliche Quelle für den Ersatz der fortwährend ausgestrahlten Sonnenenergie. Dieser Energievorrat besteht darin, daß sich die Sonne allmählich verkleinert und dann durch die hierbei gewonnene Arbeit ungeheure Energiemengen freimacht. Es soll hier nicht untersucht werden, ob die Frage auf diesem Wege gelöst werden kann. Jedenfalls ist eine ungemein wichtige Anregung für ihre

Behandlung in dem Helmholtzschen Gedanken enthalten.

Mit *Helmholtz* hat die klassische Zeit der deutschen Physik ihren Abschluß gefunden. Nach seinem Tode ist von der Strahlungstheorie ausgehend und durch die neue Atomforschung beeinflusst und angeregt, eine neue Physik entstanden, welche mit der alten nur noch mit dünnen Fäden zusammenzuhängen scheint. So groß die Erfolge der neuen physikalischen Forschung auch sind, so ist doch die Sicherheit ihrer Grundmauern nicht entfernt mit denen der alten Physik vergleichbar und es steht ihr noch die gewaltige Aufgabe bevor, ein ähnlich festes Gebäude zu errichten, wie es das war, das von *Archimedes*, *Galilei* und *Newton* begründet, von *Helmholtz* und seinen großen Zeitgenossen fertiggestellt wurde.

Weil *Helmholtz* der letzte deutsche und einer der größten Vertreter einer abgeschlossenen Epoche in der Geschichte der Physik gewesen ist, in welcher die Kausalität und der logische Aufbau die feste Grundlage bildeten, werden die lebenden und künftigen Physiker immer wieder zu ihm zurückkehren müssen. In der Tat besteht bei den fortwährenden Umwälzungen, namentlich auf theoretischem Gebiet, die Gefahr, daß dem jüngeren Geschlecht der Physiker das Gefühl für die Ansprüche an logische Geschlossenheit bei wahren Theorien verloren geht.

Die elektrochemischen Arbeiten von Helmholtz.

Von W. Nernst, Berlin.

Wenig Entdeckungen haben in der Geschichte der Naturwissenschaften so gewaltiges Interesse in weitesten Kreisen erregt, wie der Aufbau der Voltaschen Säule, d. h. die Erfindung des galvanischen Elementes. Die Elektrizitätslehre war, solange man nur mit der Reibungselektrizität zu operieren wußte, nicht viel mehr als eine physikalische Kuriosität; erst als man stärkere galvanische Ströme dank *Volta* zu erzeugen lernte, wurde es klar, daß man es hier mit einer wichtigen und mächtigen Naturkraft zu tun hatte, und gegenwärtig sieht es ja bekanntlich so aus, als ob die Elektrizitätslehre sich zum fast alleinigen Fundament der Naturforschung entwickeln wird.

Seitdem man die galvanischen Ströme in allergrößtem Maßstabe maschinell zu erzeugen gelernt hat, ist freilich das Interesse am galvanischen Element in Physikerkreisen vielfach in den Hintergrund getreten, nicht nur historisch, sondern wohl auch sachlich mit Unrecht. Denn während die Reibungselektrizität allerdings auf Vorgängen mehr sekundärer Natur zu beruhen scheint, offenbart uns auch heute noch das galvanische Element und seine Umkehrung, der elektrolytische Trog, in der ursprünglichsten

Weise die tiefe innere Verwandtschaft zwischen chemischer und elektrischer Energie. Wenn daher *Helmholtz* von Beginn seiner wissenschaftlichen Laufbahn an bis in sein hohes Alter wieder und immer wieder sich elektrochemischen Fragen zugewandt hat, so ist das nicht lediglich durch eine persönliche Liebhaberei zu erklären, veranlaßt vielleicht durch den gewaltigen Eindruck der Voltaschen Experimente; vielmehr hat *Helmholtz* offenbar frühzeitig erkannt, daß der Weg zur Erkenntnis wichtiger Energieprobleme über elektrochemische Fragen führen würde.

Die Bemerkungen über unpolarisierbare und über polarisierbare galvanische Zellen, die sich bereits in der „Erhaltung der Kraft“ (1847) finden, zeigen deutlich, wie eingehend bereits der junge *Helmholtz* über die galvanische Stromerzeugung nachgedacht hat; historisch wichtiger aber ist der Umstand, daß in jener Arbeit neben so vielem Bedeutsamen auch der erste Versuch einer elektrochemischen Thermodynamik sich vorfindet. *Helmholtz* setzte hier „die durch den Strom erzeugte Wärme gleich der durch den chemischen Prozeß zu erzeugenden“, wobei die erste, wenn keine andere Arbeit durch den stromliefernden Prozeß des galvanischen Elementes ge-

leistet wird, einfach gleich der im gesamten Stromkreis entwickelten Jouleschen Reibungswärme gesetzt werden darf. Dieser Ansatz erwies sich allerdings, und zwar besonders auf Grund einer späteren gleich zu besprechenden Arbeit von *Helmholtz*, als nicht richtig; übrigens ist dies vielleicht der einzige Irrtum von Belang, der *Helmholtz* in seiner berühmtesten Arbeit unterlief, und wir können hinzufügen, daß es sich auch hier, vielleicht ein ganz besonders augenfälliges Zeichen der einzigartigen Bedeutung des Autors, nicht um einen gewöhnlichen Irrtum handelte, sondern um einen Irrtum von geradezu historischer Bedeutung, der auf den verschiedensten Gebieten, merkwürdigerweise auch heute noch, wenn auch mehr versteckt, in zahlreichen Abhandlungen sich wiederfindet. Der Ansatz, der obiger Schlußfolgerung zugrunde liegt, läßt sich am prägnantesten ausdrücken: Die Änderung der freien Energie ist gleich der Änderung des gesamten Energieinhaltes; dieser Ansatz ist aber bei gewöhnlichen Temperaturen im allgemeinen nicht richtig und trifft auch nicht für das galvanische Element zu, wohl aber gilt er, wie wir heute wissen, stets in hinreichender Nähe des absoluten Nullpunktes. Das früher sehr berühmte Berthelot'sche Prinzip, wonach die Wärmeentwicklung bei chemischen Prozessen ausschließlich die Richtung ihres Ablaufs bestimmt, enthält den gleichen Fehlschluß.

Es war, wie schon oben bemerkt, wiederum *Helmholtz*, der es klar und in voller Allgemeinheit erkannte (Thermodynamik chemischer Vorgänge 1882), daß zwischen der von einem chemischen Prozeß zu gewinnenden äußeren Arbeit und der damit verbundenen Wärmeentwicklung streng zu unterscheiden ist, und daß der Unterschied beider Größen sich im Sinne des zweiten Wärmesatzes durch das Produkt von absoluter Temperatur und Temperaturkoeffizient der ersteren Größe berechnen läßt; so wurde *Helmholtz*, in diesen Fragen allerdings nicht ohne Vorgänger, einer der Schöpfer der modernen chemischen und zugleich elektrochemischen Thermodynamik. Der Weg zu dieser Erkenntnis führte aber über das galvanische Element. So heißt es in der eben erwähnten Arbeit: „In der Tat bin ich selbst durch die Frage nach dem Zusammenhange zwischen der elektromotorischen Kraft reversibler Ketten und den chemischen Veränderungen, die in ihnen vorgehen, zu dem hier zu entwickelnden Begriffe der freien chemischen Energie geführt worden.“

Während also *Helmholtz* 1847 die elektrische Energie galvanischer Elemente direkt aus der Wärmetönung berechnen wollte, erkannte er 1882, daß dies nur für solche galvanische Elemente gestattet ist, die keinen oder nur einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten besitzen, ein Fall, der übrigens ziemlich häufig vorkommt; im allgemeinen aber muß der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft berücksichtigt werden,

wenn man exakt die Wärmeentwicklung des stromliefernden Prozesses berechnen will. Diese Beziehung wird bekanntlich häufig benutzt, um durch elektromotorische Messungen Wärmetönungen zu ermitteln.

Ein Weg, um umgekehrt elektromotorische Kräfte aus der Wärmeentwicklung zu berechnen, wurde also durch die Betrachtung von *Helmholtz* nicht gegeben und konnte auch auf diesem Wege nicht gefunden werden, weil die ihm bekannten beiden Wärmesätze eine solche Berechnung nicht ermöglichten. Erst ein neuer Wärmesatz hat dann dazu geführt, elektromotorische Kräfte aus Wärmetönungen zu berechnen, falls man den Verlauf der betreffenden Wärmetönung bis zu den tiefsten Temperaturen kennt, eine Voraussetzung, die bei Kenntnis der spezifischen Wärmen der reagierenden Substanzen bis herab zu den tiefsten Temperaturen erfüllt ist.

Für die Thermodynamik der galvanischen Elemente war ferner von größter Bedeutung die im Jahre 1877 veröffentlichte Studie über Konzentrationsketten. Der stromliefernde Prozeß besteht hier einfach in der Vermischung von Lösungen verschiedener Konzentration; in der isothermen Destillation entdeckte *Helmholtz* mit größtem Scharfsinn einen Weg, um diesen Prozeß isotherm und reversibel rückgängig zu machen. Im Sinne des zweiten Wärmesatzes muß die hier aufzuwendende Arbeit gleich der zu gewinnenden elektrischen Arbeit sein, und so löste *Helmholtz* hier zum ersten Male das Problem, eine elektromotorische Kraft aus anderweitigen der Messung zugänglichen Größen zu berechnen. Freilich ist diese Berechnung rein thermodynamischer Natur und besagt daher nichts über den Mechanismus des stromliefernden Prozesses, beantwortet daher auch nicht die Frage, inwieweit die in einer Konzentrationskette wirkenden elektromotorischen Kräfte ihren Sitz haben an den Elektroden und inwieweit längs des Konzentrationsgefälles der Lösungen. Diese Fragen konnten erst durch die speziellere sogenannte osmotische Theorie der Lösungen beantwortet werden; das Interesse von *Helmholtz* an der Aufklärung dieses Problems bewies er unter anderem dadurch, daß er die Arbeit, in welcher die osmotische Theorie der Stromerzeugung entwickelt wurde, Februar 1889 der Berliner Akademie der Wissenschaften vorgelegt hat.

Jedenfalls aber muß man sagen, daß von *Helmholtz* die Thermodynamik der elektrochemischen Prozesse vollständig und in geradezu klassischer Weise entwickelt worden ist, soweit es der damalige Stand der Thermodynamik erlaubte.

Daß *Helmholtz* auch für den Mechanismus der galvanischen Stromerzeugung sich auf das lebhafteste interessierte, bewies er durch eine Reihe von Untersuchungen, die, wenn auch nicht gerade abschließender Natur, so doch höchst bedeutungsvoll für die Entwicklung des Gegenstandes geworden sind. Höchst originell ist seine

Erklärung der Ströme, die man beobachtet, wenn ein Elektrolyt durch poröse Substanzen gepreßt wird. Schon 1853 hatte er gezeigt, daß nach den Prinzipien der Elektrostatik bei Berührung zweier Leiter, die eine Potentialdifferenz aufweisen, sich an der Berührungsfläche eine elektrische Doppelschicht ausbilden muß, deren Beladung um so größer wird, je größer diese Potentialdifferenz ist. Dies war ein außerordentlich fruchtbarer Gedanke, der einen maßgebenden Einfluß auf alle späteren Theorien auf diesem Gebiete ausgeübt hat. *Helmholtz* wies nun 1879 darauf hin, daß, wenn man annimmt, daß die im Elektrolyten befindlichen Ladungen wenigstens zum Teil mitgerissen werden, falls der Elektrolyt parallel der festen Begrenzungsfläche verschoben wird, nicht nur die Ausbildung der oben erwähnten Ströme erklärt wird, sondern daß sich aus dieser Auffassung auch die wichtigsten hier zu beobachtenden Gesetzmäßigkeiten ergeben.

Betrachtet man ein galvanisches Element, das etwa aus zwei verschiedenen, in die gleiche Lösung tauchenden Elektroden besteht, so wird sich im allgemeinen auf der Oberfläche beider Elektroden je eine Doppelschicht ausbilden. Wenn man von etwigen an der Berührungsstelle verschiedener Metalle auftretenden Potentialdifferenzen absieht, so ist die elektromotorische Kraft auch des einfachsten galvanischen Elementes durch die Summe von mindestens zwei Potentialsprüngen bedingt, die sich einer einzelnen Bestimmung zunächst entziehen.

Im Jahre 1881 machte nun *Helmholtz* darauf aufmerksam, daß in einem speziellen Falle der Potentialsprung an einer Elektrode bekannt ist, nämlich dann, wenn man Quecksilber bis zum Maximum seiner Oberflächenspannung polarisiert; wenn nämlich eine Doppelschicht, d. h. eine Potentialdifferenz, vorhanden ist, so wirkt die eine Ladung auf dem metallischen Quecksilber, die entgegengesetzte im Elektrolyten notwendig so, daß durch elektrostatische Kräfte die Berührungsfläche zwischen Quecksilber und Elektrolyt gedehnt, d. h. die Oberflächenspannung verkleinert wird. Verschwindet die Potentialdifferenz und damit die Doppelschicht, so muß also die Oberflächenspannung, wie oben bemerkt, ein Maximum besitzen.

Dieser sehr geniale Gedanke von *Helmholtz* ist bekanntlich vielfach in der Literatur diskutiert worden; es kann gegenwärtig wohl als sicher gelten, daß mindestens sehr häufig die Oberflächenspannung des Quecksilbers auch noch durch andere Ursachen, als durch rein elektrostatische Kräfte modifiziert werden kann, daß aber der Grundgedanke richtig ist und daß, wie besonders eine neuere Arbeit von *F. Krüger* und *H. Krumreich* gezeigt hat (*Zeitschr. f. Elektrochemie* 19, 617, 1913), bei Beseitigung aller sekundären Störungen die Methode von *Helmholtz* zu einer exakten Bestimmung von einzelnen Potentialdifferenzen dienen kann.

In der gleichen Arbeit von 1881 findet sich der Hinweis, daß eine schnell tropfende Quecksilberelektrode ebenfalls keine Potentialdifferenz gegen den umgebenden Elektrolyten aufweisen könne, weil „jeder fallende Tropfen andernfalls positive Elektrizität aus dem Quecksilber wegnähme und dessen positives Potential kleiner und kleiner machte, bis es dem der Flüssigkeit gleich wäre“.

Auch diesen Schluß von *Helmholtz* müssen wir, wenn bestimmte Vorsichtsmaßregeln getroffen sind, auch heute noch als richtig anerkennen, wenn die Begründung auch nicht mehr aufrechtzuerhalten ist. Wir nehmen nämlich gegenwärtig im Sinne der osmotischen Theorie der Stromerzeugung nicht mehr an, daß, wenn wir eine metallische Elektrode in eine Lösung tauchen, die Doppelschicht in der Weise sich ausbildet, daß z. B. positive Elektrizität aus dem Innern der Elektrode an die Oberfläche wandert, wie es sich *Helmholtz* vorstellte, und daß diese an die Oberfläche geförderte Elektrizität entgegengesetzte, aus dem Elektrolyten kommende Elektrizität in der Form der Doppelschicht bindet. Vielmehr entsteht z. B. im Falle des Quecksilbers die Ausbildung der Doppelschicht in der Weise, daß Merkuroionen aus der Lösung infolge der ungeheuer kleinen elektrolytischen Lösungstension des Quecksilbers sich auf der Oberfläche des letzteren niederschlagen und so dem Quecksilber die positive Oberflächenladung erteilen, welche letztere dann die äquivalente Menge negativer Ionen auf der Oberfläche des Elektrolyten, soweit sie das Quecksilber umgibt, bindet. Daß dem so ist, konnte durch die osmotische Theorie der Stromerzeugung vorhergesagt und durch die bekannten sehr sorgfältigen Versuche von *Palmaer* eingehend bestätigt werden. *Helmholtz* war noch der Meinung, daß die verschiedenen Metalle eine verschiedene Anziehung gegen die Elektrizitäten besitzen und daß hierauf die Wirksamkeit der galvanischen Elemente beruhe. Heute nehmen wir an, daß es sich bei der Ausbildung von Potentialdifferenzen an Elektroden einfach um die Herstellung von Löslichkeits- oder Verteilungsgleichgewichten handelt, wie man sie in unzähligen Fällen untersuchen kann, und daß bei den elektromotorisch wirksamen Prozessen das Gleichgewicht nicht durch die Dislokation gewöhnlicher, sondern elektrisch geladener Moleküle (Ionen) hergestellt wird.

Der Unterschied beider Auffassungen wird gerade bei der Wirkung der Tropfelektrode besonders klar. In einer einigermaßen konzentrierten Lösung eines Merkurosalzes besitzt eine Tropfelektrode fast genau das gleiche Potential wie eine ruhende Quecksilberoberfläche. Die Auffassung von *Helmholtz* vermag es nicht zu begründen, daß in diesem Falle keine Entladung des tropfenden Quecksilbers stattfindet. Nach der jetzigen Auffassung liegt die Sache einfach so, daß auch in einer an Quecksilberionen reichen Lösung sich zwar fortwährend Merkurionen auf

dem tropfenden Quecksilber niederschlagen, daß aber dadurch keine merklichen Konzentrationsunterschiede und daher auch keine merklichen Potentialdifferenzen hervorgerufen werden können, weil dieselben schon durch das kleinste Diffusionsgefälle ausgeglichen werden. In einer an Merkuroionen sehr armen Lösung hingegen wird die weitere Verarmung an Quecksilbersalz an der Tropfelektrode sehr rasch merklich und kann soweit gehen, daß sich Gleichgewicht einstellt, d. h. daß die Konzentration der Merkuroionen soweit sinkt, daß sie sich nicht mehr auf dem Quecksilber niederschlagen.

Nunmehr erkennen wir auch klar, warum die Bemühungen von *Helmholtz*, zu einem tieferen Einblick in den Mechanismus der galvanischen Stromerzeugung zu gelangen, nur teilweise zum Erfolge führten; ihm fehlte die genaue Kenntnis der chemischen Gleichgewichtslehre, teils aus dem Grunde, weil sie zur Zeit von *Helmholtz* doch nur unvollständig entwickelt war, teils wohl aber auch deshalb, weil *Helmholtz* mit komplizierteren chemischen Fragen sich wohl nie eingehend beschäftigt hat¹⁾. Der letztere Umstand erklärt auch die gewiß merkwürdige Erscheinung, daß die elektrochemischen Arbeiten von *Helmholtz*, wenn sie auch in der Konstruktion der Apparate so häufig den feinsinnigen Experimentator verraten, experimentell doch, was die Wahl der Beispiele anlangt, häufig ein wenig zu wünschen übrig lassen. Dies offenbart sich besonders deutlich in den vielfachen Arbeiten von *Helmholtz* über das Wesen der elektrolytischen Konvektionsströme (Restströme), deren Wesen er mit gewohntem genialen Scharfblick zwar auffallend früh erkannt hatte, die quantitativ zu berechnen, was bei einem chemisch einigermaßen glücklich gewählten Beispiele sehr leicht gewesen

¹⁾ In dieser Hinsicht wirkte ungemein heilsam *Friedrich Kohlrausch*, der seinen Schülern eingehende Beschäftigung mit der Chemie zur Pflicht machte.

wäre, ihm aber nicht gelang. Ferner sei an die theoretisch hervorragende Leistung (1883) erinnert, darin bestehend, daß er den Weg zwar zeigte, elektromotorische Kräfte aus chemischen Gleichgewichten zu berechnen, diese Theorie aber an einem chemisch wenig glücklich gewählten Beispiele experimentell durchzuführen versuchte. So sehen wir hier also, was vielleicht besonders lehrreich ist, wie auch das größte Genie an Grenzen mehr zufälliger und äußerlicher Art stoßen kann; hätte sich zufällig *Helmholtz* bei seinen elektrochemischen Arbeiten mit einem in der Gleichgewichtslehre wohl bewanderten Chemiker vereinigt, so würde er zweifellos die Entwicklung der modernen Elektrochemie mit Leichtigkeit um mehr als ein Jahrzehnt beschleunigt haben.

Am Schlusse dieser Übersicht sei noch auf zwei mehr gelegentliche Bemerkungen von *Helmholtz* hingewiesen, die er zwar nicht weiter verfolgt hat, in denen er aber mit größter Klarheit große künftige Entwicklungen vorausgeahnt hat. Im Jahre 1880 betonte er gelegentlich, daß der freien Bewegung der Ionen in einem Elektrolyten keine anderen chemischen Kräfte entgegenstehen als die elektrostatischen Kräfte; in seiner Vorlesung zu *Faradays* Gedächtnisfeier (1881) erblickt er in den Ionen chemische Verbindungen zwischen den Atomen der gewöhnlichen Elemente und den elektrischen Elementaratomen; es ist offensichtlich, daß er im ersten Falle die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation, im zweiten Falle die Lehre von den Elektronen mit prophetischem Auge geschaut hat. Die Zahl ähnlicher Beispiele ließe sich noch vermehren; so bietet daher das Studium der elektrochemischen Arbeiten von *Helmholtz* auch heute noch mannigfache Anregung und Förderung. Überall spürt man die ungewöhnlich breite Basis, auf der seine wissenschaftliche Ausbildung beruhte, überall fühlt man, daß man es mit einem genialen Theoretiker zu tun hat, der zugleich ein Meister in der Experimentierkunst war.

Helmholtz als Erkenntnistheoretiker.

Von A. Riehl, Berlin.

Um das Bild des großen Forschers, dessen Gedächtnis diese Blätter erneuern sollen, zu vervollständigen, darf auch der Anteil, den *Helmholtz* an den Fragen und Untersuchungen der Erkenntnistheorie genommen hat, nicht unerwähnt bleiben. Als Erkenntnistheorie bezeichnen wir die Prüfung der Quellen unseres Wissens, die Feststellung und Begründung der Voraussetzungen aller Wahrheits- und Wirklichkeitsforschung — ein Geschäft, welches, wie *Helmholtz* mit Nachdruck verkündete, „für immer der Philosophie verbleiben wird und dem sich kein Zeitalter ungestraft wird entziehen können“. Philosophie und forschende Wissenschaft arbeiten auf

diesem gemeinsamen Boden einander entgegen, und ihre von entgegengesetzten Standpunkten aus gewonnenen Ergebnisse ergänzen und bestätigen sich wechselseitig. Während nämlich jene die aus dem Denken stammenden Grundbegriffe unseres Wissens zu ermitteln und die Grenzen ihrer Gültigkeit von den Objekten zu bestimmen sucht, stellt sich diese die Aufgabe, durch Absonderung alles Theoretischen, also nur Subjektiven, festzustellen, was von unserem Wissen unmittelbar und reiner Ausdruck der Tatsachen ist. Indem *Helmholtz* an seine klassischen Untersuchungen zur Lehre der Gesichtswahrnehmungen erkenntnistheoretische Folgerungen knüpfte