

# Wer begründete eigentlich die Chemische Thermodynamik?

**Grundlegende Arbeiten zur Thermodynamik in der privaten Bibliothek des Robert Bunsen in Treibach/Althofen.**

**Eine Würdigung der Heidelberger Schule der Thermodynamik im Jahr der Feier des 200. Geburtstages von Robert W. Bunsen**

R. W. Soukup, TU Wien  
Vortrag am 11. Europäischen Chemielehrerkongress  
29. April 2011, 11 – 11.30h an der Universität Klagenfurt

Sehr geehrte Kolleginnen, sehr geehrte Kollegen!

Als ich hörte, dass „Chemie & Energie“ das Thema des heurigen Chemielehrerkongresses sein wird, da war meine erste Reaktion: Ich möchte zu diesem Thema etwas beitragen. Warum ich das wollte, möchte ich mit einem ganz einfachen Experiment veranschaulichen. Aber zuvor noch eine Folie mit der Vorgeschichte der Thermodynamik. Über all diese Entwicklungen werde ich nicht sprechen: über die Irrwege der Phlogistontheorie, über die Theorie des Wärmestoffs, die ebenfalls in eine Sackgasse führte. Interessant ist, dass die Brownsche Bewegung nicht eigentlich von Brown entdeckt wurde, sondern schon früher beobachtet wurde – nämlich durch den Leibarzt der Kaiserin Maria Theresia Jan Ingenhousz 1785.

Nun zum Experiment, das erahnen lassen soll, worüber mein Vortrag handelt: Im ersten Glaszylinder ist wasserfreie Soda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , im zweiten gepulverter Calcit  $\text{CaCO}_3$ . Während sich die Soda in deionisiertem Wasser sofort unter Wärmeentwicklung auflöst, passiert im zweiten Fall so gut wie gar nichts. Die Löslichkeiten liegen Welten auseinander. Was ist zu tun, wenn man so ein Phänomen verstehen will? Man sieht sich die thermodynamischen Daten an. Das Ergebnis: beide Vorgänge sind exotherm. Warum löst sich dann der Kalk nicht? Der Prozess im Fall des Calciumcarbonats ist endergonisch. Die Ursache ist ausschließlich im Entropieterm zu suchen; genau genommen im Beitrag der Entropie des  $\text{Ca}^{2+}$  Ions: Um das zweifach positiv geladene Calciumion zu solvatisieren müsste

eine hochgeordnete Solvathülle aufgebaut werden. So etwas passiert nicht so gerne. Die Wahrscheinlichkeit spricht dagegen.

Wenn wir da beim Fenster hinausschauen: Wie sind diese Gesteinsmassen entstanden? Was tut sich in einem simplen Blatt eines Baumes? Wie ist denn Leben möglich, wo doch alles nur deswegen funktioniert, weil alles in Richtung Zerstörung von Strukturen geht? - Wenn man ein gewisses Alter erreicht hat, will man verstehen.

Die angeschnitten Fragen sind auch jene Fragen gewesen, die die Chemiker in der Vergangenheit bewegten.

Ein Kollege, mit dem ich wunderbar solche Fragen diskutieren konnte, war Viktor Obendrauf. Ihm widme ich diesen Vortrag. Gerne hätte ich Viktor die Frage gestellt, was er davon hält, dass ich etlichen Oberstufenlehrbüchern der Begriff der Entropie überhaupt nicht vorkommt. Ich bin davon überzeugt, er hätte mir zugestimmt, dass es ohne diesen Begriff so gut wie sinnlos ist das Thema „Chemie und Energie“ zu diskutieren.

Wie unser kleines Beispiel zeigt, ist es oft eigentlich nicht die Energie interessant, die bei chemischen Prozessen frei wird. Es ist eher die Energie, die bei einem Prozess im Inneren umgeschichtet wird - anders verteilt wird.

Von den mutigen Naturwissenschaftlern, die es wagten die Fragen nach dem Zusammenhang von chemischen Gleichgewicht und Energie zu stellen, soll jetzt die Rede sein, von Helmholtz, von Clausius, von Gibbs und von anderen, die weniger bekannt sind.

Eine Möglichkeit der Vermittlung naturwissenschaftlicher Erkenntnisse ist die Nachzeichnung bestimmter historischer Entwicklungen. Um wissenschaftshistorisch fundiert arbeiten zu können, braucht man Archive. Man ist angewiesen auf Briefe, Nachlässe, Gerätebeschreibungen, Bücher, Bibliotheken. Da wir uns hier im Bundesland Kärnten befinden, möchte ich von einem ganz außergewöhnlichen Juwel berichten, das auf Umwegen nach Kärnten gekommen ist.

Die etwa 10.000 Exemplare umfassende Bibliothek, die der berühmte Naturforscher Robert Wilhelm Bunsen während seines langen Forscherlebens zusammengetragen hat, ist nun erstmals nach dem Tod des großen Chemikers öffentlich zugänglich. Es stehen ein Katalog sowie ca. 1420 Kurzbiografien von Autoren der Werke in dieser Bibliothek online zur Verfügung.<sup>1</sup> Die Bücher, Sonderdrucke, Separata und Hefte sind aus der Verlassenschaft Bunsens 1899 in Heidelberg von der Antiquariats-Buchhandlung Gustav Fock in Leipzig gekauft und im Juli 1900 zum Preis von 12.500,- Mark zum Kauf angeboten worden. Erworben hat die Bibliothek Bunsens Schüler Freiherr Dr. Carl Auer von Welsbach. Die Druckwerke wurden in 75 Transportkisten zunächst ins Werk nach Wien-Atzgersdorf transportiert und von dort nach Treibach in Kärnten, wo sie auf dem Dachboden des Forschungsinstituts auf dem Fabriksgelände der Treibacher Chemischen Werke gelagert wurden. So wie die Bibliothek auf die Reise geschickt worden war, lag sie dann weitgehend unberührt – und so gut wie vergessen - beinahe 100 Jahre in den erwähnten Kisten. Erst nach der Gründung des Auer von Welsbach Museums in Althofen wurde die Bibliothek in Räumlichkeiten des Museums untergebracht. Das Besondere an dieser Bibliothek ist, dass erstaunlich viele der Druckschriften mit persönlichen Widmungsschreiben versehen wurden und dass es daher möglich ist den Bezug Bunsens zum Autor der Schriften herzustellen. Mit anderen Worten: Es wird eine Möglichkeit geboten das wissenschaftliche Netzwerk des Robert Bunsens zu rekonstruieren.

Ich möchte heute an Hand bestimmter Exemplaren von Druckwerken der Bunsenbibliothek versuchen, die Geschichte der Thermodynamik - insbesondere die Geschichte der Chemischen Thermodynamik - nachzuzeichnen.

---

<sup>1</sup> Ein von G. Klinger erstellter elektronischer Katalog der Bibliothek ist auf der homepage des Museums einsehbar:

[http://www.althofen.at/AvW\\_Museum/Materialien/Buecherliste%20alphabetisch%2007.09.pdf](http://www.althofen.at/AvW_Museum/Materialien/Buecherliste%20alphabetisch%2007.09.pdf) ;

R. W. Soukup und A. Schober haben Kurzbiografien der in der Bunsen-Bibliothek vertretenen Autoren publiziert: R. W. Soukup, A. Schober, „Eine Bibliothek als beredte Zeugin eines umfassenden Wandels des wissenschaftlichen Weltbilds. Teil I: Die Autoren der Werke der Bibliothek des Robert Wilhelm Bunsen in Kurzbiografien“:

[http://www.rudolf-werner-soukup.at/Publikationen/Dokumente/Bunsenbibliothek\\_Teil1\\_Autoren.pdf](http://www.rudolf-werner-soukup.at/Publikationen/Dokumente/Bunsenbibliothek_Teil1_Autoren.pdf)

Einen Versuch der Rekonstruktion des wissenschaftlichen Netzwerkes Bunsen findet man bei: R. W. Soukup und R. Zenz, Eine Bibliothek als beredte Zeugin eines umfassenden Wandels des wissenschaftlichen Weltbilds. Teil II: Ansätze einer Rekonstruktion des wissenschaftlichen Netzwerkes Bunsens unter besonderer Berücksichtigung von Bunsens Privatbibliothek: [http://www.rudolf-werner-soukup.at/Publikationen/Dokumente/Bunsenbibliothek\\_Teil2\\_Rekonstruktion.pdf](http://www.rudolf-werner-soukup.at/Publikationen/Dokumente/Bunsenbibliothek_Teil2_Rekonstruktion.pdf)

Bunsen hat so gut wie alle Personen, die sich in irgend einer Weise mit chemischer Thermodynamik befasst haben, gekannt. Das begann bereits, als er erst 22 Jahre alt war, auf seinem Fußmarsch durch Europa 1833. Von Paris kommend und in die Schweiz wandernd besucht er den Eisenbahningenieur Benoit Pierre Emile Clapeyron Clapeyron war bekanntlich nicht nur Eisenbahningenieur. Er war einer der Begründer der Thermodynamik. 1834 – also bereits ein Jahr nach dem Zusammenreffen mit Bunsen – publizierte er seine berühmte Gleichung im Aufsatz „Memoire sur la puissance motrice de la chaleur“, die später von Rudolf Clausius überarbeitet wurde und die den Zusammenhang des Dampfdrucks mit der Verdampfungswärme wiedergibt. Clapeyron befasste sich damals außerdem mit der grafischen Darstellung des Carnotschen Kreisprozesses.

### **Erster Hauptsatz**

Ob des fundamentalen Charakters des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik darf es nicht verwundern, dass Robert Bunsen mehrfach Themen bearbeitet hat, die in diesem Umfeld angesiedelt sind.

Begonnen hat das alles offenbar schon sehr früh. Gehen wir zurück ins Jahr 1838. Da war Bunsen ein erst 26 Jahre alter Chemieprofessor an der Höheren Gewerbeschule in Kassel. Robert Bunsen muss damals selber schon implizit an eine Art Energiekonstanz gedacht haben, als er nämlich die Wärmebilanz der Vackerhagener Hochöfen untersuchte und die ersten Ergebnisse dieser Messungen 1838 bzw. 1839 publizierte.<sup>2</sup> Heute noch erinnert in der Bunsenbibliothek eine Arbeit mit Playfair aus dem Jahre 1845 daran mit dem Titel „Untersuchungen über den Prozess der englischen Roheisenbereitung“.

Bunsen stand damals in brieflichem Kontakt mit Jöns Jacob Berzelius in Stockholm. Folgt man den Angaben Karl Heinigs, so soll es dort in Kassel im Sommer 1838 zu einem Besuch Bunsens durch den eigentlich in St. Petersburg arbeitenden Physikochemiker Hermann Heinrich Hess (1802 – 1850) gekommen sein.<sup>3</sup> Hess, der schon 1825 bei Berzelius in Stockholm gearbeitet hatte, befasste sich mit

---

<sup>2</sup> Siehe Klaus Danzer, Robert W. Bunsen und Gustav R. Kirchhoff. Die Begründer der Spektralanalyse, Teubner, Leipzig 1972, S. 24.

<sup>3</sup> K. Heinig, Biographien bedeutender Chemiker, 5. Aufl., Volk und Wissen, Berlin 1983, S. 206ff.

kalorimetrischen Messungen. Er vertrat die These, dass die Wärmebilanz einer chemischen Reaktion als Maß für die Affinität der reagierenden Partner dienen könne. 1840 formulierte er das Gesetz der Thermoneutralität und 1842 den nach ihm benannten Wärmesatz.

Mehrfach hat sich Bunsen mit dem Bau von Kalorimetern befasst (z.B. dem berühmten Bunsenschen Eiskalorimeter 1870 oder dem Dampfkalorimeter 1887) und auch kalorimetrische Messungen vorgenommen. In der Bunsenbibliothek: „Calorimetrische Untersuchungen“ (1870), „Über das Dampfkalorimeter“ (1887).<sup>4</sup>

Der größte Teil der Bibliothek Bunsens stammt aus seiner Zeit in Heidelberg (1852 – 1899). Bunsen holt die besten Forscher nach Heidelberg, die Europa zu bieten hat: Kirchhoff und Helmholtz, später auch Kopp<sup>5</sup> und Koenigsberger.

1858 formulierte Kirchhoff die Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärme (Kirchhoffscher Satz): Die Differenz der Reaktionsenthalpien einer Reaktion, welche

---

<sup>4</sup> 1848 konstruierte der Physikochemiker Thomas Andrews (1813 – 1885) die erste kalorimetrische Bombe zur Bestimmung von Verbrennungswärmen von Gasen. Andrews gilt nach den Bunsen-Biografen Schwandner und Danzer zu den bedeutendsten Schülern Bunsens. Ich frage mich, ob das so stimmen kann, denn Andrews war ja nur um zwei Jahre jünger als Bunsen. Und wann und wo soll der irische Chemieprofessor Andrews mit Bunsen zusammen getroffen sein? Faktum ist, dass es in der Bibliothek Bunsens etliche der entscheidenden Arbeiten Andrews als Sonderdrucke gibt, die fast alle handschriftliche persönliche Widmungsschreiben an Bunsen enthalten, z.B.: „On the continuity of the liquid and gaseous states of matter“ 1869 oder „On the heat developed in the combinations of acids and bases“ 1870. Wie der Briefverkehr zwischen Andrews und John Herschel aus dem Jahre 1871 zeigt,<sup>4</sup> war Andrews von den Arbeiten Bunsens zur Kalorimetrie (so z.B. sein Aufsatz von 1870 „Calorimetrische Untersuchungen“ in den *Annalen*) immer bestens informiert (Robert Sharp, SOME FINAL THOUGHTS OF SIR JOHN HERSCHEL, F.R.S., *Notes Rec. R. Soc. Lond.* **56** (2), 183–186 (2002):<http://rsnr.royalsocietypublishing.org/content/56/2/183.full.pdf>). Auf Andrews gehen die ersten Untersuchungen zur „kritischen Temperatur“ und zum „kritischen Druck“ zurück. Merkwürdigerweise behaupten manche Biografen Mendeleevs, dass dieser, als er sich 1859/1860 in Heidelberg aufhielt und Vorlesungen Bunsens besuchte, schon damals das Phänomen der kritischen Temperatur entdeckt habe.

<sup>5</sup> Als Robert Bunsen in Heidelberg einen zweiten ordentlichen Professor der Chemie der Fakultät zu Heidelberg vorschlug, wurde von ihm Hermann Kopp auserwählt, „der größte chemische Historiograph, der gründlichste Kenner alles Dessen, was in der Chemie überhaupt bis zu seiner Zeit gedacht und gemacht worden war“ (Curtius). Kopp wurde als ordentlicher „Professor der Chemie“ berufen und siedelte Ostern 1864 nach Heidelberg über. Er erhielt ein eigenes, sehr bescheidenes Laboratorium. In Heidelberg hielt Kopp, in Ergänzung zu Bunsens Lehrtätigkeit, Vorlesungen über physikalische und theoretische Chemie, Geschichte der Chemie und Stöchiometrie. Nach Kopp (1864) ist die Molekulärwärme einer festen Verbindung gleich der Summe der Atomwärmern der in ihr enthaltenen Elemente und zwar stimmen meistens sogar die aus den spezifischen Wärmen der Verbindungen berechneten Atomwärmern mit denen der Elemente im freien Zustande überein. Zu Kopp siehe: Georg Bredig, „Kopp, Hermann“ in: *Allgemeine Deutsche Biographie*, herausgegeben von der Historischen Kommission bei der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Band 55 (1910), S. 820–826, Digitale Volltext-Ausgabe in Wikisource, URL: [http://de.wikisource.org/w/index.php?title=ADB:Kopp,\\_Hermann&oldid=1162224](http://de.wikisource.org/w/index.php?title=ADB:Kopp,_Hermann&oldid=1162224) (Version vom 23. Januar 2011, 13:23 Uhr UTC)

einmal bei  $T_1$  und einmal bei  $T_2$  durchgeführt wird, ist gleich der Differenz der Molwärmern von Produkten und Ausgangsstoffen multipliziert mit der Differenz der beiden Reaktionstemperaturen.

Bunsen hat Kirchhoff gelegentlich auf seine Bergtouren mitgenommen. Diese Bemerkung soll auf die Tatsache aufmerksam machen, dass viele der frühen Thermodynamiker von der Physiologie her kamen und (oder) Bergsteiger waren. Jeder, der einmal in seinem Leben einen hohen Berg bestiegen hat, weiß dass die Frage der Energie bei der Besteigung eines hohen Gipfels von höchster Relevanz ist.

Kein Zufall ist es demnach, dass es der eifrige Bergsteiger Hermann von Helmholtz war, der sich von der Physiologie her kommend Gedanken um die Energieerhaltung machte. Er hielt darüber seinen berühmten Vortrag „Über die Erhaltung der Kraft“, der 1847 im Druck erschien. Die Physiologie war demnach der wissenschaftliche Kontext von Helmholtzs Bemühungen um den Satz von der Energieerhaltung.<sup>6</sup> Du Bois-Reymond erzählt, wie Helmholtz die Temperaturerhöhung seines eigenen Körpers durch das Besteigen des Königsstuhles von Heidelberg aus durch die höhere Temperatur des auf dem Gipfel gelassenen Harnes maß.<sup>7</sup> Bunsen besaß einen Nachdruck aus 1882 (Wissenschaftliche Abhandlungen I. Bd.) und einen weiteren Nachdruck aus 1889 der berühmten Abhandlung Helmholtzs von 1847.

Helmholtz hat sich 1845 mit Fragen der Wärme von der Physiologie her kommend befasst. Aus seiner Zeit als Arzt datiert sein „Bericht über die Theorie der physiologischen Wärmeerscheinung für 1845“ (publiziert unter „Fortschritte der Physik in Jahre 1845“ der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin I, 1847). 1846 hat Helmholtz eine Notiz über „Wärmeverhältnisse der Thiere“ nach Experimenten von Davy, Brodie, Dulong, Despretz und vor allem Liebig publiziert.

1842 hatte Justus von Liebig seine „Thierchemie“ veröffentlicht, in der er argumentierte, dass alle „thierische Wärme“ in einem Zusammenhang mit dem vom Körper aufgenommenen und umgesetzten Sauerstoff gesehen werden muss. Liebig

---

<sup>6</sup> D. Cahan, Hermann von Helmholtz and the foundations of nineteenth-century science, California Studies in the History of Science 10, 1994, S. 296ff.

<sup>7</sup> E. Du Bois-Reymond, Gedächtnisrede auf Hermann von Helmholtz, Abhandlung Preuss. Akademie d. Wissenschaften, Gedächtnisreden 1896, II, S. 25.

insistierte darauf, dass es nur eine Umwandlung physikalischer Kräfte gäbe. Er wies alle nichtphysikalischen Quellen zurück: *"Allein aus Nichts kann keine Kraft, keine Thätigkeit entstehen"*.<sup>8</sup>

Im Sommer 1865 fand im Zusammenhang der Frage der Energieversorgung des menschlichen Körpers ein bemerkenswertes physiologisch-alpinistisches Experiment statt, das von Bunsenschülern ausgedacht und durchgeführt wurde und das ganz der in der Bunsenschen Schule herrschenden Doktrin von der Ausschließlichkeit physikalischer und chemischer Gesetzmäßigkeiten bei allen physiologischen Prozessen entsprach. Adolf Fick (1829 – 1901), der in Marburg bei Bunsen studiert hatte und als Physiologe an der Universität Zürich tätig war,<sup>9</sup> und der Professor für Chemie in Zürich Johannes Wislicenus (1835 – 1903) bestiegen gemeinsam das 2681m hohe Faulhorn<sup>10</sup> im Berner Oberland. Ziel des Unterfanges war, die Liebigsche Hypothese zu überprüfen, dass für die Energieversorgung des Körpers in erster Linie der Stickstoffstoffwechsel verantwortlich wäre. Konzipiert hatte das Experiment Ficks Schwager, der Bunsenschüler Edward Frankland. Nach der Auswertung aller Analysedaten (insbesondere der zahlreichen Urinproben) kamen Fick, Wislicenus und Frankland zum Schluss, dass im Wesentlichen nicht die Oxidation der Proteine die Energie liefert, sondern die der Kohlenhydrate und Fette.<sup>11</sup> Für uns ist das alles heute eine Selbstverständlichkeit, nicht einmal mehr Lehrbuchwissen. Aber damals bedeutete dieses Ergebnis eine Revolution. In der Bunsenbibliothek erinnert Franklands Bunsen gewidmeter Aufsatz „Note on the winter thermometric observations in the Alps“ (1874) an Franklands alpinistisch-thermometrische Ambitionen.<sup>12</sup>

---

<sup>8</sup> Zitiert nach der 2. Aufl. 1843. Siehe: R. M. Brain und M. N. Wise, „Muscles and Engines. Indicator Diagrams and Helmholtz's Graphical Methods“ in: H. v. Helmholtz und L. Krüger, Universalgenie Helmholtz, Akad.-Verl. 1994, S. 124ff.

<sup>9</sup> Es war die Freundschaft mit dem Physiologen >Carl Ludwig, der damals Privatdozent in dem von Adolf Ficks Bruder Franz Ludwig Fick (1813 – 1858) geleiteten Marburger Anatomischen Institut tätig war, die Adolf Fick veranlasst hatte vom Studium der Physik und Mathematik auf Medizin umzusatteln. Nach seiner Promotion in Marburg 1851 folgte Adolf Fick >Carl Ludwig nach Zürich. Adolfs Schwester Sophie war mit >Edward Frankland verheiratet. Nicht vergessen werden sollte, dass Rudolf Clausius damals (von 1855 bis 1867) in Zürich Professor war.

<sup>10</sup> David Aubin, The Hotel that Became an Observatory: Mount Faulhorn as Singularity, Microcosm, and Macro-Tool, Science in Context (2009), 22:365-386:

[http://books.google.com/books?id=x5w5AAAACAAJ&printsec=frontcover&hl=de&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com/books?id=x5w5AAAACAAJ&printsec=frontcover&hl=de&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)

<sup>11</sup> <http://www.sportsci.org/news/history/smith/smith.html>; <http://corrosion-doctors.org/Biographies/FickBio.htm> Fick, A., and Wislicenus, J. (1866). On the origin of muscular power. Philosophical Magazine & Journal of Science London (4th ser., No. 212), 31, 485.

<sup>12</sup> Colin A. Russell, Edward Frankland: Chemistry, Controversy and Conspiracy in Victorian England, Cambridge University Press, Cambridge 1996, Kapitel "Science from the Mountains" p. 411ff:

Nun zu Julius Robert Mayer, der in den heutigen Lehrbüchern als der eigentliche Vater des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik bezeichnet wird. Es ist dem eifrigen Bergsteiger und ebenso eifrigen Bunsenschüler John Tyndall zu verdanken, dass die Leistungen des Julius Robert Mayer hinsichtlich des Wärmeäquivalents überhaupt je gewürdigt wurden.<sup>13</sup> Mayers Prioritätsanspruch hinsichtlich des Ersten Hauptsatzes ist zunächst von Tyndall anerkannt worden.

Entscheidend ist in diesem Zusammenhang ein wichtiges Werk John Tyndalls: *Die Wärme. Betrachtet als eine Art der Bewegung*. Autorisierte deutsche Ausgabe bearbeitet von Anna v. Helmholtz und Clara Wiedemann nach der 8. Auflage des Originals „*Heat as a mode of motion*“ (London 1863), 4. Auflage, Braunschweig 1894. Es gibt darin ein wunderbares Zitat:<sup>14</sup>

In der Tat

**kann das geistige Auge die Ausstrahlung der Wärme von ihrer Quelle an verfolgen, wie sie sich durch den Aether als schwingende Bewegung bis zum Ocean fortpflanzt, wie sie dort aufhört, Schwingung zu sein und als lebendige Kraft unter den Molekülen des Wasserdampfs auftritt; und weiter, wie auf den Gipfeln der Berge die bei der Verdampfung absorbierte Wärme bei der Verdichtung wieder ausgegeben wird, während die von der Sonne ausgegebene Wärme, welche das Wasser auf seine jetzige Höhe hob, noch unersetzt ist. Diese letztere finden wir bis auf die letzte Einheit wiederersetzt durch die Reibung des Flusses am Strombett, auf dem Boden der Wasserfälle, wo der Sturz des Stromes plötzlich aufgehalten wird, in**

---

[http://books.google.at/books?id=o-2rWpwJevEC&pg=PA421&lpq=PA421&dq=Frankland+Faulhorn&source=bl&ots=kmhGcrRSOy&sig=pIlyVJx7nhTZlBPxijifaMbQOz4&hl=de&ei=tYROTLTUNYmsOK3gtOsC&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=4&ved=0CCcQ6AEwAw#v=onepage&q=Frankland%20Faulhorn&f=false](http://books.google.at/books?id=o-2rWpwJevEC&pg=PA421&lpq=PA421&dq=Frankland+Faulhorn&source=bl&ots=kmhGcrRSOy&sig=pIlyVJx7nhTZlBPxijifaMbQOz4&hl=de&ei=tYROTLTUNYmsOK3gtOsC&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=4&ved=0CCcQ6AEwAw#v=onepage&q=Frankland%20Faulhorn&f=false)

<sup>13</sup> Robert Mayer Archiv Heilbronn, Stiftung Böhme Nr. 155: 14 Briefe 1862 – 1891.

<sup>14</sup> Zitiert nach § 610 in der Auflage von 1867. Siehe auch: John Tyndall, *Die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung* (deutsch von Helmholtz, 4. Aufl., Braunschweig 1894) in der Bibliothek des C. Auer von Welsbach findet man die Originalveröffentlichung: J. Tyndall, „*Heat as a mode of motion*“ (1863) [http://books.google.at/books?id=FJg5AAAAcAAJ&printsec=frontcover&dq=%22Die+W%C3%A4rme+betrachtet+als+eine+Art+der+Bewegung%22&source=bl&ots=G8e44aBGYZ&sig=aqTMkpYFajAKwwH764dtOmLD5Ei&hl=de&ei=8dZNTOm7Jov-OdKnmJYD&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=1&ved=0CBUQ6AEwAA#v=onepage&q&f=false](http://books.google.at/books?id=FJg5AAAAcAAJ&printsec=frontcover&dq=%22Die+W%C3%A4rme+betrachtet+als+eine+Art+der+Bewegung%22&source=bl&ots=G8e44aBGYZ&sig=aqTMkpYFajAKwwH764dtOmLD5Ei&hl=de&ei=8dZNTOm7Jov-OdKnmJYD&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1&ved=0CBUQ6AEwAA#v=onepage&q&f=false)

e

der Wärme der vom Fluss gedrehten Maschine, im Funken des Mühlsteins, unter dem Hammer des Bergmanns, in der Sägemühle der Alpen, im Butterfass der Sennhütte, in den Stützen der Wiege, in der der Bergbewohner sein Kind durch Wasserkraft in den Schlaf wiegt. Alle diese hier angegebenen Arten von mechanischer Bewegung sind einzig und allein Bruchtheile der Wärmebewegung, die ursprünglich der Sonne entzogen wurde; an jedem Punkt, wo die mechanische Bewegung zerstört und vermindert wurde, ist es die Sonnenwärme, die wieder hergestellt wird.

Hier bezieht sich Tyndall auf Robert Mayers Werk „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel“ (Heilbronn 1845), in welchem Mayer nach der Formulierung des Energieerhaltungssatzes auf unsere wunderbare Energiequelle hinweist:<sup>15</sup>

**Die Sonne ist eine nach menschlichen Begriffen unerschöpfliche Quelle physischer Kraft. Der Strom dieser Kraft, der sich auch über unsere Erde ergießt, ist die beständig sich spannende Feder, die das Getriebe irdischer Thätigkeiten im Gange erhält. Bei der grossen Menge von Kraft, welche unsere Erde in den Weltenraum als wellenförmige Bewegung fortwährend hinaus-schickt, müsste ihre Oberfläche, ohne beständigen Wiederersatz, alsbald in Todes-kälte erstarren. Das Licht der Sonne ist es, welches in Wärme verwandelt, die Bewegungen in unserer Atmosphäre bewirkt und die Gewässer zu Wolken in die Höhe hebt und die Strömung der Flüsse hervorbringt;**

In der Folge beschrieb Mayer, wie die Pflanzen die Energie der Sonne in Form des Lichtes aufnehmen und in chemische Energie (und nicht in Wärme) umwandeln und wie dann die Tiere die Nutznießer dieser chemischen Energie sind und schließlich das Meiste davon mittels Muskeltätigkeit wieder in Wärme zurückverwandeln.

---

<sup>15</sup>[http://books.google.com/books?id=3lg5AAAAcAAJ&pg=PA2&hl=de&source=gbs\\_toc\\_r&cad=4#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com/books?id=3lg5AAAAcAAJ&pg=PA2&hl=de&source=gbs_toc_r&cad=4#v=onepage&q&f=false)

## Der Zweite Hauptsatz

Nun zum Zweiten Hauptsatz. In welche Richtung tendieren chemische Reaktionen, das war nach der Erkenntnis der Energieerhaltung die nächste Frage. Kann man bezüglich dieser Fragestellung mit dem Konzept der Affinität weiter kommen?

Bunsen hatte sich schon in den frühen Fünfzigerjahren mit Fragen der chemischen Affinität beschäftigt: „Über chemische Verwandtschaft“ (1852, in *Liebigs Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie*, S. 294) und „Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft“ (1853, erschienen ebenfalls in den *Liebigschen Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie*, S. 306). Letzteren Aufsatz beginnt Bunsen mit den Worten: *„Die Kraft, welche als Ursache der chemischen Verbindung und Trennung betrachtet wird, lässt sich bekanntlich durch die mannigfachsten Einflüsse erhöhen und schwächen.“* Bunsen geht in der Folge vom alten „Massenwirkungsgesetz“ des Claude Berthollet (1748 – 1822) aus. *„Diesem Gesetze zufolge theilt sich ein Körper, dem zwei ihrer Natur und Masse nach verschiedene im Ueberschuss vorhandene Stoffe zur chemischen Verbindung dargeboten werden, nach einem Verhältnis in diese Stoffe, das dem Producte aus deren relativen Massen (...) proportional seyn soll.“*<sup>16</sup>

Peter Waage und Cato Maximilian Guldberg verwendeten in ihrem „Massenwirkungsgesetz“ von 1864 den Begriff der **aktiven Masse im Sinne der Konzentration**. Peter Waage war Bunsens Student im Sommersemester 1860. Bemerkenswert ist, dass sowohl Guldberg als auch Berthelot bald nach ihrer Rückkehr in ihre Heimatländer entscheidende Entdeckungen zur chemischen Kinetik bzw. Thermodynamik machten. Bunsen besaß von Guldberg und dessen Schwager Peter Waage die beiden berühmten Aufsätze „Studien over Affiniteten“ (1864) und „Études sur les affinités chimiques“ (1867).

Auch Marcelin Berthelot, jener, der als Begründer des falsifizierten Berthelot-Prinzips genannt wird, studierte in Heidelberg – und zwar im August 1858. 1862 begann Berthelot mit seinen kinetischen und thermochemischen Studien, die ihn zum Berthelot-Prinzips des Energiemaximums führten. Wichtig ist in der von Berthelot und St. Gilles 1862 veröffentlichten Studie zum Gleichgewicht der Esterbildung erstmals

<sup>16</sup> [http://www.archive.org/stream/gesammelteabhan00bunsgoog/gesammelteabhan00bunsgoog\\_djvu.txt](http://www.archive.org/stream/gesammelteabhan00bunsgoog/gesammelteabhan00bunsgoog_djvu.txt) S. 137ff.

zu findende Begriff einer „**aktiven Masse**“, worunter ein gewisser Bruchteil der eingesetzten Masse zu verstehen war.

In seiner Bibliothek hatte Bunsen einen ihm gewidmeten Beitrag von Augustus Vernon Hartcourt und William Esson stehen mit dem Titel „On the laws of connexions between the conditions of a chemical change and its amount“ (London 1868). Vernon Hartcourt und Esson waren 1866/67 die Ersten, die die Geschwindigkeit einer Reaktion in der heute noch üblichen Weise als

$$d[A]/dt = v = -k \cdot [A]$$

definiert hatten: Die Geschwindigkeit der chemischen Änderung in der Zeit  $t$  ist direkt proportional der Menge an jener Substanz, die einer Änderung unterliegt.<sup>17</sup>

Nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit definiert war, konnte daran gedacht werden das chemische Gleichgewicht dynamisch zu interpretieren, was ja auch geschah.

In Hinblick auf die mikroskopische Deutung der makroskopischen Vorgänge spielte die kinetische Gastheorie eine wesentliche Rolle. Bunsen selber versuchte die Geschwindigkeit von Gasmolekülen zu bestimmen, indem er Gase unter gleichen Bedingungen an feinen Öffnungen austreten ließ. Bunsen fand einen Zusammenhang zwischen der Austrittsgeschwindigkeit mit dem spezifischen Gewicht der Gase. Man spricht von der Bunsenschen Methode der Bestimmung der Molekularmasse von Gasen. In der Bunsenbibliothek ist Bunsens Beitrag zur kinetischen Gastheorie mit dem Titel „Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Dämpfen und Gasen“ (Leipzig 1867) noch heute vorhanden.

## **Chemische Thermodynamik**

Und nun wende ich mich endlich der Frage meines Vortrages zu „Wer ist der eigentliche Begründer der Chemischen Thermodynamik?“. Die Antwort: **Die Chemische Thermodynamik, die ja die Frage des Gleichgewichts mit dem Zweiten Hauptsatz in Verbindung bringt, wurde vom Bunsenschüler August**

---

<sup>17</sup> M. Christine King, „Experiments with Time: Progress and Problems in the Development of Chemical kinetics. Part 1, *Ambix* 28, 1981, p. 70 – 82, hier speziell: p. 77.

**Friedrich Horstmann begründet.**<sup>18</sup> Der Name Horstmann ist zu unrecht in Vergessenheit geraten. Seinen Namen müssten wir Chemiker viel mehr im Mund führen.

Horstmann studierte in Heidelberg unter Bunsen, Kirchhoff, Helmholtz, Kopp und Erlenmeyer von 1862 bis Frühjahr 1865. Von Helmholtz erfuhr Horstmann von bahnbrechenden Arbeiten, die Rudolf Clausius geschrieben hätte<sup>19</sup> und Erlenmeyer überredete den frischgebackenen Doktor das Sommersemester 1865 bei Clausius in Zürich zu verbringen. In eben diesem Jahr 1865 führte Clausius den Begriff der Entropie ein. Am 24. April 1865 beendete Clausius seinen Vortrag vor der Züricher Gesellschaft der Naturforscher mit den Worten: „Die Energie der Welt ist constant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.“<sup>20</sup>

August Horstmann hatte demnach das Glück im entscheidenden Moment in Zürich gewesen zu sein, da sein Lehrer Clausius, der übrigens mit Tyndall und Kirchhoff bestens befreundet war, sich dem Ende seiner bedeutenden Arbeiten näherte.

Im Sommer 1867 kehrte Horstmann nach Heidelberg zurück und habilitierte sich im Herbst desselben Jahres mit einer Arbeit „Über die Beziehung zwischen Molekulargewicht und dem spezifischen Gewicht von gasförmigen Körpern“.

Horstmann versuchte die chemischen Gleichgewichte mit Hilfe der für Verdampfungerscheinungen entwickelten Clapeyron-Clausius'schen Gleichung zu beschreiben, 1873 gelang es ihm, die allgemeine Lösung zu finden. Er gestaltete den Clausius'schen Aphorismus - "Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu" - in ein grundlegendes wissenschaftliches Prinzip um: **Alle Veränderungen in einem geschlossenen System sind dann beendet (befinden sich demnach im Gleichgewichtszustand), wenn die Entropie des Systems so groß geworden ist, wie es ihr durch die in Betracht kommenden Veränderungen möglich ist.** Weiter

---

<sup>18</sup> Alexander Kipnis, August Friedrich Horstmann und die physikalische Chemie, Berliner Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik 19, ERS-Verl. Berlin 1997; A. Kipnis, „August Friedrich Horstmann“, Badische Biographien, W. Kohlhammer- Verl. Stuttgart 1996: [http://www.family-horstmann.net/ho\\_texte/ho\\_tx020.html](http://www.family-horstmann.net/ho_texte/ho_tx020.html) (zuletzt besucht 1. 8. 2010); M. Trautz, „August Friedrich Horstmann †“, B. Dt. Chem. Ges. LXIII, 1930/4 A, S. 61.

<sup>19</sup> Die erste Arbeit von Clausius, die Bunsen besaß, war jene von 1857: mit dem Titel „Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“.

<sup>20</sup> R. Clausius, Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie, Vierteljahresschrift d. naturf. Ges. in Zürich, Bd. 10, 1865, S. 1 – 59; Ann. Ph. 125, 1865, S. 453.

zeigte er, wie dieses Prinzip in der Chemie angewendet werden kann: Er leitete das Massenwirkungsgesetz thermodynamisch ab und bestätigte es durch Experimente. 1885 erkannte er, dass das Gleichgewicht nichts anderes als der wahrscheinlichste Zustand im betrachteten System ist.

Horstmann erkannte darüber hinaus die Bedeutung der Struktur chemischer Verbindungen. Er prägte 1885 anlässlich der Abfassung einiger Kapitel für Graham-Ottos „Ausführliches Lehrbuch der Chemie“ die Begriffe „Koordinationsverbindung“, „Komplex“ und „Zentralatom“. Eben dieses von Horstmann und Landolt bearbeitete Lehrbuch befindet sich noch heute zusammen mit einigen Aufsätzen Horstmanns in Bunsens Privatbibliothek. Der Beitrag aus 1876 „Über ein Dissoziationsproblem“ enthält sogar eine Widmung. Auch Horstmanns Habilitationsschrift aus 1867 ist vorhanden.

Horstmann hat als zwischen 1873 und 1878 sich mit dem Gleichgewicht der Gase bei der unvollständigen Verbrennung befasst und dabei folgende Gleichung formuliert:

$$\gamma = C \cdot e^{-Q/A.R.T}$$

Dabei bedeutet  $\gamma$  nichts anderes als die Gleichgewichtskonstante  $K$ ,  $Q$  die molare Wärmemenge, die mit dem mechanischen Wärmeäquivalent  $A$  multipliziert unserem heutigen Wert  $\Delta H$  gleichzusetzen ist. Den Koeffizienten  $C$  nennt Horstmann ungenau „die Veränderung der Entropie“. Mit der Präzisierung

$$C = e^{\Delta S/R}$$

erhalten wir

$$K = e^{\Delta S/R} \cdot e^{-Q/A.R.T}$$

Nach dem Entlogarithmieren und der Interpretation  $Q/A = \Delta H$ :

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/R.T$$

und dem Umformen erhalten wir eine uns bekannte Gleichung.<sup>21</sup>

$$\Delta H - T.\Delta S = - R.T.\ln K$$

---

<sup>21</sup> William B. Jensen, „August Horstmann and the Origins of Chemical Thermodynamics, Bull. Hist. Chem., **34**, 2009, p. 82 – 91: [http://www.che.uc.edu/jensen/W.%20B.%20Jensen/Reprints/169.%20Horstmann%20\(3\)%20.pdf](http://www.che.uc.edu/jensen/W.%20B.%20Jensen/Reprints/169.%20Horstmann%20(3)%20.pdf) (1. 6. 20010)

Hostmann war übrigens auch einer der Ersten, die darauf gekommen sind, dass in allen Gleichungen, bei denen man auf ein Molekulargewicht bezieht (also in heutiger Diktion auf ein Mol), die Gaskonstante R immer den gleichen Wert hat. Er hat um 1871, beeinflusst vom Innsbrucker Physiker und Chemiker Leopold Pfaundler das molekulare Denken in der Weise in die Chemie eingeführt, prägte er doch den Begriff Reaktionsmechanismus.<sup>22</sup> Dabei denkt er - wie Pfaundler - an intermediäre Bildungen instabiler Zwischenverbindungen.

1873 gelang Horstmann, indem er den Ideen Pfaunders folgte, die korrekte thermodynamische Beschreibung der Gleichgewichtsbedingungen für die Dissoziation bestimmter Gase (z.B. von  $\text{PCl}_5$ ) unter der Annahme des Verhaltens als ideales Gas).<sup>23</sup>

Horstmann hatte nur sehr wenige Schüler. Darunter waren aber überaus bedeutende wie K. A. Timirjazev<sup>24</sup>, Julia Lermontova<sup>25</sup>, Lorand Eötvös<sup>26</sup> und Josiah Willard Gibbs. Gibbs studierte in Heidelberg zwischen 1868 und 1869. Er besuchte Horstmanns Vorlesungen „Physikalisch-theoretische Chemie“ und „Thermodynamik mit

---

<sup>22</sup> **Leopold Pfaundler** (1839 – 1920) studierte unter anderem 1866 bei Prof. Henri Victor Regnault (1810 – 1878) in Paris (W. Höflechner, „Pfaundler von Hadermur Leopold“, ÖBL, Bd. 8, Wien 1983, p. 26f). Pfaundler war Professor ordinarius in Innsbruck (1867 – 1891). 1867 schlug Pfaundler eine kinetische molekulare Theorie der Gasreaktionen im Gleichgewicht vor. Er bedachte dabei die Temperatur – und Druckabhängigkeiten der Stoßzahlen, die Bildung eines Übergangskomplexes und die dazu nötige Aktivierungsenergie – Ideen, die konzeptuell die moderne chemische Kinetik vorwegnahmen. (Pfaundler, „Beitrag zur chemischen Statik“, Ann. Physik 207, 1867, p. 55 – 85; E. W. Lund, „Activated Complex – A Centenarian?“, J. Chem. Educ **45**, 1968, p. 125 – 128; W. B. Jensen op. cit, p. 85). Auch Pfaundler war Bergsteiger. Pfaundler wurde bekannt durch seine Untersuchungen der Stubaier Alpen zusammen mit Ludwig Barth von Barthenau 1863 bzw. 1864. Pfaundler war Gründungsmitglied der Sektion Innsbruck des Österreichischen Alpenvereins 1869. Im gleichen Jahr schrieb Pfaundler einen Aufsatz über eine „Neue Theorie der Regelation des Eises“ (Sitzungsberichte der K. Akademie d. Wiss., math.- naturw. Klasse 59/2). Sein Essay „Der Kampf ums Dasein unter den Moleculen (Annalen der Physik u. Chemie 1874, Jubelband) erregt Aufsehen.

<sup>23</sup> Diesen Weg konsequent weitergehend gelang es **Van t Hoff** 1884 die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K anzugeben:  $d \lg K / dT = Q / 2T^2$  (siehe: M. Chirstine King, „Experiments with Time: Progress and Problems in the Development of Chemical kinetics“. Part 2, Ambix **29**, 1982, p. 49 – 61, hier speziell: p. 57).

<sup>24</sup> Timirjazev wurde Botaniker. Er wandte als Erster den Energieerhaltungssatz auf die Pflanzenphysiologie an.

<sup>25</sup> Julia Lermontova war die erste Frau, die an einer deutschen Universität ein Doktorat in Chemie erwarb.

<sup>26</sup> Bedeutender ungarischer Physiker und Alpinist.

[http://de.wikipedia.org/wiki/Lor%C3%A1nd\\_E%C3%B6tv%C3%B6s](http://de.wikipedia.org/wiki/Lor%C3%A1nd_E%C3%B6tv%C3%B6s)

Rücksicht auf die mechanische Wärmetheorie", als Horstmann eben dabei war das Konzept der Entropie auf die Chemie anzuwenden.<sup>27</sup>

Gibbs besuchte auch Lehrveranstaltungen von Freunden Horstmanns, mit denen Horstmann 1872 den Großglockner bestieg, nämlich Vorlesungen der beiden Mathematiker Friedrich Eisenlohr and Jacob Lüroth.<sup>28</sup> Mit Lüroth führt Gibbs einen intensiven Briefverkehr.<sup>29</sup> Gibbs hat bei seinen späteren mathematischen Arbeiten insbesondere die Vektordarstellung von Lüroth übernommen.<sup>30</sup>

Mit Gibbs sind wir bei der uns vertrauten Gibbs-Helmholtz-Gleichung angelangt:

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = \Delta G^0$$

Von seiner weltberühmten Schrift in zwei Teilen „On the equilibrium of heterogenous substances“ (New Haven 1876 und 1877) ist der zweite, 181 Seiten starke Teil in Bunsens Bibliothek zu finden. Zusammen mit Helmholtzs Arbeit aus 1882 „Thermodynamik chemischer Vorgänge“ begründet „On the equilibrium of heterogenous substances“ die neuere chemische Thermodynamik. Gibbs erreichte eine bis dahin für unmöglich gehaltene Zusammenschau unterschiedlichster Konzepte, Fakten und Gesetze: das chemische Potential, die freie Energie, die Phasenregel und die statistische Mechanik. Gibbs vollbrachte das Wunder, die eigentlich sperrigen chemischen Eigenschaften konkreter Substanzen mit einer abstrakten **allgemeinen statistischen Theorie** zu erfassen. Man wird wohl Gibbs' Leistungen als einen Nachhall des breit angelegten Forschungskonzeptes, das in Heidelberg en vogue war, auffassen dürfen.

---

<sup>27</sup> Encyclopedia of Human Thermodynamics: <http://www.eoht.info/page/August+Horstmann> (last access 1. 6. 2010)

<sup>28</sup> August Horstmann, Lebenserinnerungen eines Kurzsichtigen, unveröffentlichtes Typoskript S. 35ff. Für eine Kopie von Auszügen aus diesem Typoskript danke ich Herrn Dr. Alexander Kipnis herzlich.

<sup>29</sup> Gabriele Dörflinger, UB Heidelberg, „Josiah Willard Gibbs“: <http://www.uni-heidelberg.de/helios/fachinfo/www/math/homo-heid/gibbs.htm> (last access 8. 6. 2010).  
<http://www.campus.uni-hd.de/helios/fachinfo/www/math/homo-heid/gibbs.htm>

<sup>30</sup> Jacob Lüroth, dem Gibbs alle seine mathematischen Arbeiten in Form von Sonderdrucken zuschickte, gab die Werke von [Hermann Graßmann](#) heraus. Lüroths *Grundriß der Mechanik* von 1881 ist das erste Lehrbuch der Mechanik, das sich konsequent der Vektorschreibweise bedient (wobei er Graßmann folgt) Siehe: [http://de.wikipedia.org/wiki/Jacob\\_L%C3%BCroth](http://de.wikipedia.org/wiki/Jacob_L%C3%BCroth) (23. 8. 2010).

Abschließend erwähnen möchte ich, dass auch die Vertreter des krönenden Abschlusses der klassischen Thermodynamik intensiven Kontakt zu den Wissenschaftlern in Heidelberg hatten. Boltzmann besuchte im April und Mai 1870 die Vorlesungen von Kirchhoff und Koenigsberger. Im Februar 1871 schrieb Boltzmann seine Studie „Über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen“ und im April 1871 erschien seine Arbeit „Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie...“, in der er Entropien aus der Zustandssumme berechnet. Ostwald kam während der Winterferien 1882/83 erstmals zu Horstmann nach Heidelberg; ein weiterer Besuch erfolgte 1889.

Ernst Cohen, Schüler und Biograf des großen Thermodynamikers Van't Hoff formulierte es so: *„Man braucht nur die Einleitung zu den ´Études de dynamique chimique´ [Amsterdam 1884] aufzuschlagen, um zu erfahren, welchen Einfluß die grundlegenden Arbeiten Horstmanns auf den Verfasser jenes Werkes zu ihrer Zeit ausgeübt haben.“* Und auch Svante Arrhenius sagte, dass Van't Hoff bei seinen wichtigen Arbeiten zur Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante 1884 „den Fußspuren Horstmanns folgt“.

Walter Nernst, der ja 1887 Boltzmanns Schüler in Graz gewesen war, kam 1889 als Assistent des Bunsennachfolgers Prof. Brühl nach Heidelberg; kurz zuvor hatte Nernst eine Arbeit veröffentlicht, in der er Überlegungen Horstmann zum Einfluss von gasförmigen Produkten auf die Dissoziation fester Körper folgte. Ein zweiter Besuch Nernst bei Horstmann ist im Frühling 1893 zustande gekommen.

Max Planck urteilte 1887, dass *„...das Verdienst, das Prinzip [der Vermehrung der Entropie] zum ersten Mal für die Gesetze chemischer Erscheinungen (speziell Dissociation) verwerthet zu haben, unzweifelhaft A. Horstmann gebührt.“*

### **Schluss:**

Nach all dem was ich bisher zum Thema „Thermodynamik in Heidelberg“ in Erfahrung bringen konnte, plädiere ich dafür von einer Heidelberger Schule der Chemischen Thermodynamik<sup>31</sup> zu sprechen, so wie man seit einiger Zeit auch von

---

<sup>31</sup> So z.B. Prof. Werner Eberlin bei der Ringvorlesung an der Humboldtuniversität Berlin am 28. 4. 2010.

einer Berliner Schule der Thermodynamik spricht. Ich weiß schon, dass Bunsen selber keine Schule im Sinne einer „Bunsenschen Schule“ gegründet hat, weil er neben sich keinen habilitierten Chemiker duldet. Aber zusammen mit Kirchhof, Kopp, Helmholtz und Horstmann war es insgesamt zu einer Entwicklung gekommen, die maßgeblich für die Entstehung der Chemischen Thermodynamik war. Zudem entwickelte sich die Berliner Schule keinesfalls unabhängig von dem, was in Heidelberg geforscht und gelehrt wurde. Immerhin wechselte Helmholtz im Jahre 1871 von Heidelberg nach Berlin.

Bunsens Herangehensweise war etwas Besonderes. Bunsen war ja nie nur Chemiker. Er sah sich als Naturforscher. Er sah alle Phänomene auch vom Standpunkt der Physik, der Geologie, der Meteorologie und der Medizin. Eine derartige übergreifende Sichtweise ist heute wieder angesagt.

Nun ist es auch an der Zeit die Solvation des Calciums doch noch in die Wege zu leiten, indem wir für diesen Prozess das arme Carbonation opfern und daraus – wenn wir Boltzmann folgen - ein Gas mit der Möglichkeit der Verteilung der Energie auf viele Zustände produzieren:  $\text{CO}_2$  - durch Hinzufügen von HCl.

### **Abstract:**

After the death of Robert Bunsen in 1899 all the books, reprints and journals collected by Bunsen during his life were acquired by his pupil Dr. Carl Auer von Welsbach. Numerous publications in Bunsen's library - now in the Auer Welsbach-Museum in Althofen (Carinthia) - give evidence of the struggle for the principles of thermodynamics. Bunsen himself must have had the constancy of energy in his mind when he was measuring the thermal balance of blast furnaces in 1838. Bunsen was more than once engaged in the construction of calorimeters. In 1838 he was visited by Hermann Heinrich Hess. Bunsen knew the promoters of thermodynamics personally (like Hermann von Helmholtz and Friedrich Mohr), some were even his students. It was Bunsen's student, the famous physicist and alpinist John Tyndall, who was the first who estimated the contributions of Julius Robert Mayer properly. The founder of chemical thermodynamics August Friedrich Horstmann was a pupil of Bunsen, Helmholtz and Clausius. One of the students who attended Horstmann's lectures in 1869, when Horstmann applied the concept of entropy to chemistry for the first time, was Josiah Willard Gibbs.