

Zur Geschichte der Auffindung des physikalischen Wirkungsquantums

Fassung letzter Hand

Da mit dem Auftreten des elementaren Wirkungsquantums eine neue Epoche in der physikalischen Wissenschaft anhebt, fühle ich gegenüber den Physikern einer späteren Generation das Bedürfnis und die Verpflichtung, den mehrfach verschlungenen Weg, auf dem ich zur Berechnung dieser universellen Konstanten gelangt bin, so wie es sich in meinem Gedächtnis spiegelt, in einer zusammenfassenden Darstellung nach bestem Wissen zu schildern.

I

Zu diesem Zweck muß ich zunächst etwas weiter, bis zu meinen Universitätsstudienjahren, zurückgreifen. Was mich in der Physik von jeher vor allem interessierte, waren die großen allgemeinen Gesetze, die für sämtliche Naturvorgänge Bedeutung besitzen, unabhängig von den Eigenschaften der an den Vorgängen beteiligten Körper. In dieser grundsätzlichen Einstellung hatte mich namentlich mein Mathematiklehrer H. Müller vom Maximiliansgymnasium in München erzogen. Daher fesselten mich im besonderen Maße die beiden Hauptsätze der Thermodynamik. Während aber der erste Hauptsatz, der Satz der Erhaltung der Energie, einen sehr einfachen und leicht faßlichen Sinn besitzt, und daher keinen Anlaß zu besonderen Erläuterungen darbietet, bedarf das richtige Verständnis des zweiten Hauptsatzes eines genauen Studiums. Ich lernte diesen Satz in meinem letzten Studienjahr (1878) durch die Lektüre der Schriften von R. Clausius kennen, die mich ohnedies durch die ausgezeichnete Klarheit und Überzeugungskraft der Sprache besonders angezogen¹. Clausius leitete den Beweis seines zweiten Hauptsatzes aus der Hypothese ab, daß „die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergeht“. Diese Hypothese bedarf einer besonderen Erläuterung. Denn mit ihr soll nicht nur ausgedrückt werden, daß die Wärme nicht direkt aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergeht, sondern auch, daß es auf keinerlei Weise möglich ist, Wärme aus einem kälteren Körper in

¹R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 1876.

einen wärmeren Körper zu schaffen, etwa durch einen passend ersonnenen Kreisprozeß, ohne daß in der Natur irgendeine sonstige, als Kompensation dienende Veränderung eintritt, welche die Eigenschaft hat, daß sie nicht rückgängig werden kann, ohne eine andere bleibende Veränderung zurückzulassen. Nur wenn man diese weitgehende Behauptung der Hypothese zur Voraussetzung macht, ist es möglich, den allgemeinen Beweis des zweiten Hauptsatzes zu führen. Die vielfachen Angriffe, welche der Clausiussche Beweis erfahren hat, beruhen zum wesentlichen Teil auf einer Verkennung des vollständigen Inhalts seiner Hypothese.

In dem Bestreben, mir über diesen Punkt möglichst Klarheit zu schaffen, kam ich auf eine Formulierung der Hypothese, die mir einfacher und bequemer zu sein schien. Sie lautet: „Der Prozeß der Wärmeleitung läßt sich auf keinerlei Weise vollständig rückgängig machen.“ Damit ist dasselbe ausgedrückt wie durch die Clausiussche Fassung, ohne daß es einer besonderen Erläuterung bedarf. Man muß nur die Worte „auf keinerlei Weise“ und „vollständig“ gehörig beachten. Sie wollen besagen, daß man bei dem Versuch, den Prozeß rückgängig zu machen, ganz beliebige Hilfsmittel benutzen darf, mechanische, thermische, elektrische, chemische, nur mit der Bedingung, daß nach Beendigung des angewandten Verfahrens die benutzten Hilfsmittel sich wieder genau in dem nämlichen Zustand befinden wie am Anfang, als man sie in Benutzung nahm. Es soll eben überall in der ganzen Natur der Anfangszustand des Prozesses wiederhergestellt sein. Einen Prozeß, der sich auf keinerlei Weise vollständig rückgängig machen läßt, nannte ich „natürlich“, heute heißt er „irreversibel“.

Aber der Fehler, den man durch die allzu enge Interpretation des Clausiusschen Satzes begeht, und den ich mein ganzes Leben hindurch unermüdlich zu bekämpfen suchte, ist, wie es scheint, vorläufig immer noch nicht auszurotten. Denn bis auf den heutigen Tag begegne ich statt der obigen Definition der Irreversibilität der folgenden: „Irreversibel ist ein Prozeß, der nicht in umgekehrter Richtung verlaufen kann.“ Das ist nicht ausreichend. Denn von vornherein ist es sehr wohl denkbar, daß ein Prozeß, der nicht in umgekehrter Richtung verlaufen kann, auf irgendeine Weise, durch eine passend konstruierte Vorrichtung, sich vollständig rückgängig machen läßt. Auf diesen tieferen Sinn der Irreversibilität beruht es gerade, daß der zweite Hauptsatz nicht nur für die Wärmeerscheinungen, sondern für alle beliebigen Naturvorgänge Bedeutung besitzt.

Nach Maßgabe der vorstehenden Definition zerfallen sämtliche Vorgänge in der Natur in zwei Klassen: in reversible und irreversible Prozesse (ich sagte damals neutrale und natürliche Prozesse), je nachdem sie sich auf irgendeine Weise vollständig rückgängig machen lassen oder nicht. Daraus

folgt, was nun das Wesentliche ist, daß die Entscheidung darüber, ob ein Naturvorgang irreversibel oder reversibel ist, nur von der Beschaffenheit des Anfangszustandes und des Endzustandes abhängt. Über die Art und über den Verlauf des Vorganges braucht man gar nichts zu wissen. Denn es kommt nur darauf an, ob man, vom Endzustand ausgehend, auf irgendeine Weise den Anfangszustand in der ganzen Natur wiederherstellen kann oder nicht. Im ersten Falle, dem der irreversiblen Prozesse, ist der Endzustand in einem gewissen Sinne vor dem Anfangszustand ausgezeichnet, die Natur besitzt sozusagen eine größere „Vorliebe“ für ihn. Im zweiten Falle, dem der reversiblen Prozesse, sind die beiden Zustände gleichberechtigt. Als ein Maß für die Größe dieser Vorliebe ergab sich die Clausiussche Entropie, und als Sinn des zweiten Hauptsatzes das Gesetz, daß bei jedem Naturvorgang die Summe der Entropien aller an dem Vorgang beteiligten Körper zunimmt, im Grenzfall, für einen reversiblen Vorgang, unverändert bleibt. Die vorstehenden Ausführungen verarbeitete ich zu meiner Münchener Doktordissertation².

Der Eindruck dieser Schrift in der damaligen physikalischen Öffentlichkeit war gleich Null. Von meinen Universitätslehrern, dem Physiker Ph. v. Jolly und den Mathematikern L. Seidel und G. Bauer, denen ich die Grundlage meiner wissenschaftlichen Bildung verdanke, hatte, wie ich aus Gesprächen mit ihnen genau weiß, keiner ein Verständnis für ihren Inhalt. Sie ließen sie wohl nur deshalb als Dissertation passieren, weil sie mich von meinen sonstigen Arbeiten im physikalischen Praktikum und im mathematischen Seminar her kannten. Aber auch bei solchen Physikern, welche dem Thema an sich näher standen, fand ich kein Interesse, geschweige denn Beifall. Helmholtz hat die Schrift wohl überhaupt nicht gelesen, Kirchhoff lehnte ihren Inhalt ausdrücklich ab, mit der Bemerkung, daß der Begriff der Entropie, deren Größe nur durch einen reversiblen Prozeß meßbar und daher auch definierbar sei, nicht auf irreversible Prozesse angewendet werden dürfe. An Clausius gelang es mir nicht heranzukommen, er war in persönlicher Beziehung sehr zurückhaltend. Ein einmal unternommener Versuch, mich ihm in Bonn vorzustellen, führte zu keinem Ergebnis, weil ich ihn nicht zu Hause antraf. Mit C. Neumann in Leipzig hatte ich über das Thema eine Korrespondenz, die völlig resultatlos verlief.

Solche Erfahrungen hinderten mich jedoch nicht, tief durchdrungen von der Bedeutung dieser Aufgabe, das Studium der Entropie, die ich

²Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, München, Th. Ackermann, 1879.

neben der Energie als die wichtigste Eigenschaft eines physikalischen Gebildes betrachtete, weiter fortzusetzen. Da ihr Maximum das endgültige Gleichgewicht bezeichnet, so ergaben sich aus der Kenntnis der Entropie alle Gesetze des physikalischen und des chemischen Gleichgewichts. Dies führte ich in den folgenden Jahren in verschiedenen Arbeiten im einzelnen durch, zuerst für Aggregatzustandsänderungen, dann für Gasgemische und endlich für Lösungen. Überall zeigten sich fruchtbare Ergebnisse, so z. B. für die Dissoziationstheorie. Leider war mir aber darin, wie ich erst später entdeckte, der große amerikanische Theoretiker John Willard Gibbs vorgekommen, der die nämlichen Sätze, sogar teilweise in noch allgemeinerer Fassung, schon früher formuliert hatte³, so daß mir auch auf diesem Gebiet keine besonderen Erfolge beschieden waren.

II

Dagegen stieß ich in dem Gebiet der strahlenden Wärme auf Neuland. Schon im Jahre 1860 hatte G. Kirchhoff den Satz kennen gelernt, daß in einem evakuierten, von total reflektierenden Wänden begrenzten Hohlraum, der ganz beliebige emittierende und absorbierende Körper enthält, sich mit der Zeit durch irreversible Vorgänge ein stationärer Strahlungszustand herausbildet, der von einer einzigen Variablen, der allen Körpern gemeinsamen Temperatur T , abhängt. Es ist der nämliche Strahlungszustand, der in dem Vakuum herrscht, wenn die umgebenden Wände schwarz sind und die betreffende Temperatur besitzen. Ihm entspricht eine ganz bestimmte Verteilung der Strahlungsenergie auf die einzelnen Schwingungszahlen ν des Spektrums. Diese sogenannte normale Energieverteilung wird also durch eine universelle, von keinerlei Material abhängige Funktion von T und ν dargestellt, und da nach meiner Überzeugung ein Naturgesetz um so einfacher lautet, je umfassender es ist, so schien mir die Aufgabe besonders verlockend, nach dieser Funktion zu suchen.

Hierfür bot sich als direkter Weg die Benutzung der Maxwellschen elektro-magnetischen Lichttheorie, die sich einige Jahre vorher, dank der großen Hertzschen Entdeckung, den endgültigen Sieg errungen hatte. Ich dachte mir also den evakuierten Hohlraum erfüllt mit elektrisch schwingenden, Energie ausstrahlenden und absorbierenden Körpern und wählte, da es auf ihre Beschaffenheit nicht ankommt, solche von möglichst einfacher Natur aus, nämlich lineare Resonatoren oder Oszillatoren von be-

³J. W. Gibbs, Transactions of the Connecticut Academy 1873, 1876, 1878. Deutsche Übersetzung von W. Ostwald mit dem Titel Thermodynamische Studien, Leipzig, W. Engelmann, 1892.

stimmter Eigenfrequenz ν und schwacher, nur durch Strahlung bewirkter Dämpfung. Meine Hoffnung ging dahin, daß für einen beliebig angenommenen Anfangszustand dieses Gebildes die Anwendung der Maxwellschen Theorie auf irreversible Strahlungsvorgänge führen würde, die in einen stationären Zustand, den des thermodynamischen Gleichgewichts, ausmünden mußten, in welchem die Hohlraumstrahlung die gesuchte normale, der Strahlung des schwarzen Körpers entsprechende Energieverteilung besitzt.

Demgemäß begann ich zunächst eine Untersuchung der Absorption und Emission elektrischer Wellen durch Resonanz⁴. Dabei war ich der Meinung, daß die Wechselwirkung zwischen einem durch eine elektrodynamische Welle erregten, Energie absorbierenden und emittierenden Oszillator und der ihn erregenden Welle einen irreversiblen Vorgang darstellt⁵. Diese Meinung, so allgemein ausgesprochen, ist aber irrig, worauf L. Boltzmann alsbald ausdrücklich hingewiesen hat⁶. Denn der ganze Vorgang kann ebenso gut auch in gerade umgekehrter Richtung verlaufen. Man braucht nur in irgendeinem Zeitpunkt das Vorzeichen aller magnetischen Feldstärken, mit Beibehaltung der elektrischen Feldstärken, umzukehren. Dann saugt der Oszillator die in konzentrischen Kugelwellen emittierte Energie in ebensolchen Kugelwellen wieder ein und gibt die aus der erregenden Strahlung absorbierte Energie wieder von sich. Von Irreversibilität kann also bei einem derartigen Vorgang nicht die Rede sein.

Um daher in der Theorie der Wärmestrahlung auf dem eingeschlagenen Weg überhaupt weiterzukommen, ist die Einführung einer einschränkenden Bedingung notwendig, welche derartige singuläre, in der Natur wohl niemals stattfindende Vorgänge, wie konzentrische einwärts gerichtete Kugelwellen, und damit auch die Möglichkeit einer gleichzeitigen Umkehrung des Vorzeichens aller magnetischen Feldstärken von vornherein ausschließt. Diesen Schritt vollzog ich durch die Aufstellung der Hypothese der „natürlichen Strahlung“⁷, deren Inhalt darauf hinausläuft, daß die einzelnen harmonischen Partialschwingungen, aus denen sich eine Wärmestrahlungswelle zusammensetzt, vollständig inkohärent sind. Auf der Grundlage dieser Hypothese entwickelte ich dann die Gesetze der Strahlungsvorgänge in einem von linearen Oszillatoren mit bestimmten Eigenfrequenzen und schwacher Dämpfung erfüllten evakuierten Hohlraum, zuerst für eine Hohlkugel, in deren Zentrum sich ein solcher Oszillator befindet, weil sich dann die Differentialgleichungen des Vorganges leicht

⁴Sitzungsber. Berl. Akad. Wiss. vom 21. 3. 95.

⁵Sitzungsber. Berl. Akad. Wiss. vom 4. 2. 97, S. 59.

⁶L. Boltzmann, Sitzungsber. Akad. Wiss. vom 17. 6. 97.

⁷Sitzungsber. Berl. Akad. Wiss. vom 7. 7. 98.

integrieren lassen, dann zusammenfassend für den allgemeinen Fall eines beliebigen Hohlraumes mit beliebig vielen Oszillatoren⁸. Als Resultat dieser Untersuchung ergab sich der Satz, daß die Wechselwirkungen eines Oszillators und der ihn erregenden Strahlung in der Tat stets einen irreversibeln Vorgang bilden, der im wesentlichen darin besteht, alle anfangs vorhandenen räumlichen und zeitlichen Schwankungen der Strahlungsintensität mit der Zeit auszugleichen. Wenn schließlich der stationäre Zustand eingetreten ist, so besitzt die Energie eines Oszillators von der Eigenfrequenz ν und ganz beliebigem kleinen Dämpfungsdekrement den Wert⁹:

$$U = \frac{c^2}{\nu^2} \cdot K_\nu, \quad (1)$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit und $K_\nu \cdot d\nu \cdot d\Omega \cdot dt$ die Energiemenge ist, welche ein linear polarisierter Strahl innerhalb des Spektralbezirks $d\nu$ durch irgendein im durchstrahlten Hohlraum gelegenes Flächenelement $d\sigma$ senkrecht dazu innerhalb des Öffnungswinkels $d\Omega$ in der Zeit dt hindurchsendet. Das Wesentliche dieser Gleichung, welche mir unentbehrliche Dienste geleistet hat, besteht darin, daß nach ihr die Energie des mitschwingenden Oszillators nur von der Strahlungsintensität K_ν und seiner Schwingungszahl ν , nicht aber von seiner sonstigen Beschaffenheit abhängt.

Als Folge der Irreversibilität dieser Vorgänge läßt sich nun leicht eine Zustandsfunktion angeben, deren Wert mit der Zeit stets zunimmt, und die man daher als Entropie deuten kann. Die Entropie des ganzen betrachteten Gebildes setzt sich zusammen aus der Summe der Entropien aller Oszillatoren und der Entropie der Hohlraumstrahlung. Für die Entropie eines Oszillators setzte ich¹⁰:

$$S = -\frac{U}{a\nu} \cdot \log \frac{U}{eb\nu}, \quad (2)$$

wo a und b zwei universelle Konstante sind und e , die Basis der natürlichen Logarithmen, nur aus Zweckmäßigkeitsrücksichten der Konstanten b als Faktor beigelegt ist, während der Ausdruck der Entropie der Hohlraumstrahlung sich ganz analog aus der Annahme ergab, daß jeder Strahl zugleich mit seiner Energie eine entsprechende Entropie mit sich führt, wodurch dann analog der räumlichen Energiedichte eine räumliche Entropiedichte bestimmbar wird.

⁸Sitzungsber. Berl. Akad. Wiss. vom 18. 5. 99.

⁹a. a. o. Gleichung (34).

¹⁰a. a. o. Gleichung (41).

Auf Grund dieser Festsetzungen konnte ich den Nachweis führen, daß die Entropie des Gesamtgebildes bei jedem beliebig gewählten Anfangszustand sowohl der Oszillatoren als auch der Hohlraumstrahlung mit der Zeit zunimmt – der stationäre Endzustand, der des thermodynamischen Gleichgewichts, in welchem die Entropie ihr Maximum erreicht, hängt in allen seinen Teilen von einem einzigen Parameter T ab, der gegeben ist durch die Beziehung:

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}, \quad (3)$$

und der daher, thermodynamisch gesprochen, die absolute Temperatur bezeichnet. Substituiert man in dieser Gleichung den Wert von S aus (2) und berücksichtigt die Beziehung (1), so ergibt sich für die Strahlungsintensität der Schwingungszahl ν :

$$K_\nu = \frac{b\nu^3}{c^2} \cdot e^{-\frac{a\nu}{T}} \quad (4)$$

Dies ist das von W. Wien schon im Jahre 1896 aufgestellte Gesetz der normalen Energieverteilung, welches durch die damals (Mai 1899) vorliegenden Messungen im wesentlichen bestätigt wurde. Soweit schien alles in befriedigender Ordnung zu sein.

Aber schon bald darauf machte zuerst O. Lummer und E. Pringsheim, später auch F. Paschen, auf gewisse Abweichungen vom Wienschen Verteilungsgesetz aufmerksam, welche sie bei der Ausdehnung ihrer Versuche auf größere Wellenlängen gefunden hatten und welche im Laufe der beständig gesteigerten Genauigkeit der Messungen so deutlich wurden, daß an der allgemeinen Gültigkeit der Formel (4) ernstliche Zweifel aufsteigen mußten. Das veranlaßte mich, zu prüfen, ob nicht der Ausdruck (2) der Entropie eines Oszillators durch einen besseren ersetzt werden kann.

Bei der eingehenden Beschäftigung mit diesem Problem fügte es das Schicksal, daß ein früher von mir unliebsam empfundener äußerer Umstand: der Mangel an Interesse der Fachgenossen für die von mir eingeschlagene Forschungsrichtung, jetzt gerade umgekehrt meiner Arbeit als eine gewisse Erleichterung zugute kam. Damals hatte sich nämlich eine ganze Anzahl hervorragender Physiker sowohl von der experimentellen als auch von der theoretischen Seite her dem Problem der Energieverteilung im Normalspektrum zugewandt. Aber alle suchten nur in der Richtung, die Strahlungsintensität K_ν als Funktion der Temperatur T darzustellen, während ich in der Abhängigkeit der Entropie S von der Energie U den tieferen Zusammenhang vermutete. Da die Bedeutung des Entropiebegriffs damals

noch nicht die ihr zukommende Würdigung gefunden hatte, so kümmerte sich niemand um die von mir benutzte Methode, und ich konnte in aller Muße und Gründlichkeit meine Berechnungen anstellen, ohne von irgend-einer Seite eine Störung oder Überholung befürchten zu müssen.

Um nun einen tiefen Einblick in die Eigenschaften der Entropie zu gewinnen, berechnete ich zunächst ganz allgemein, ohne von der Beziehung (2) Gebrauch zu machen, die Entropieänderung, welche im ganzen eintritt, wenn ein in einem stationären Strahlungsfeld befindlicher Oszillator, dessen Energie um einen kleinen Betrag ΔU ihren dem Strahlungsfeld entsprechenden Wert U übersteigt, die Energie dU aus dem Strahlungsfeld aufnimmt. Diese Entropieänderung ergab sich zu¹¹:

$$\frac{3}{5} \cdot \frac{d^2 S}{dU^2} \cdot \Delta U \cdot dU .$$

Da nun bei einer in der Natur wirklich eintretenden Veränderung dU und ΔJ jedenfalls entgegengesetzte Vorzeichen haben, und da dann nach dem zweiten Wärmesatz der vorstehende Ausdruck stets positiv ist, so folgt notwendig:

$$\frac{d^2 S}{dU^2} < 0 .$$

In der Tat liefert der Ausdruck (2) der Entropie, welcher zum Wienschen Verteilungsgesetz führt,

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{1}{avU} \quad (5)$$

Die auffallende Einfachheit dieser Beziehung legte mir den Gedanken nahe, sie durch eine passende anschauliche Überlegung direkt abzuleiten. Eine solche führte ich auch durch und gelangte auf diese Weise von einer anderen Seite her wieder zur Beziehung (2) und damit zum Wienschen Verteilungsgesetz. Ich sehe aber hier von der Wiedergabe ab, weil die Überlegung zwar einigermaßen plausibel, aber keineswegs zwingend ist. Daß sie in Wirklichkeit nicht zutrifft, ergibt sich aus der Tatsache, daß das Wiensche Verteilungsgesetz durch die Messungen nicht allgemein bestätigt wird. So waren meine Versuche, die Formel (2) zu verbessern, an einem toten Punkt angelangt, und ich stand im Begriff, sie endgültig aufzugeben.

Da trat ein Ereignis ein, welches in dieser Angelegenheit eine entscheidende Wendung bringen sollte. In der Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft vom 19. Oktober 1900 teilte F. Kurlbaum die Resultate

¹¹ Ann. Physik I, 730 (1900).

der von ihm in Gemeinschaft mit H. Rubens für sehr große Wellenlängen ausgeführten Energiemessungen mit, aus denen unter anderem hervorging, daß mit steigender Temperatur die Strahlungsintensität des schwarzen Körpers immer angenäherter proportional der Temperatur T wird, im krassen Gegensatz zum Wienschen Verteilungsgesetz (4), nach welchem die Strahlungsintensität stets endlich bleiben mußte. Da mir dieses Ergebnis schon einige Tage vor der Sitzung durch mündliche Mitteilung von seiten der Autoren bekannt geworden war, so hatte ich Zeit, noch vor der Sitzung die Folgerungen daraus auf meine Weise zu ziehen und zur Berechnung der Entropie eines mitschwingenden Oszillators zu verwerten. Wenn für hohe Temperaturen T die Strahlungsintensität K_ν , proportional der Temperatur wird, so ist nach (1) auch die Energie des Oszillators ihr proportional, also:

$$U = C \cdot T ,$$

und daraus nach (3) durch Integration:

$$S = C \cdot \log U .$$

Folglich:

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{C}{U^2} . \quad (6)$$

Diese Beziehung tritt also für große Werte von U an die Stelle der für kleine Werte von U gültigen Beziehung (5). Sucht man nun nach einer allgemeinen Beziehung, welche die beiden genannten (5) und (6) als Grenzfälle enthält, so bietet sich als die einfachste die folgende dar:

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{1}{avU + \frac{U^2}{C}}$$

und durch Integration:

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T} = \frac{1}{av} \cdot \log \left(1 + \frac{a'v}{U} \right) , \quad (7)$$

wobei zur Abkürzung die Konstante $aC = a'$ gesetzt ist.

Dies ist, wenn man für U nach (1) wieder K_ν einführt, die Formel für das Energieverteilungsgesetz, welche ich, auf Wellenlänge umgerechnet, in der genannten Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft¹² im

¹²Sitzungsber. Deutsche Phys. Ges. 2, 202 (1900).

Laure der sich an den Kurlbaumschen Vortrag anschließenden lebhaften Diskussion vorlegte und zur Prüfung empfahl.

Am Morgen des nächsten Tages suchte mich der Kollege Rubens auf und erzählte, daß er nach dem Schluß der Sitzung noch in der nämlichen Nacht meine Formel mit seinen Messungsdaten genau verglichen und überall eine befriedigende Übereinstimmung gefunden habe. Auch Lummer und Pringsheim, die anfänglich Abweichungen festgestellt zu haben glaubten¹³, zogen bald darauf ihren Widerspruch zurück, da, wie mir Pringsheim mündlich mitteilte, sich herausstellte, daß die gefundenen Abweichungen durch einen Rechenfehler verursacht waren. Durch spätere Messungen wurde dann die Formel (7) wiederholt bestätigt, um so genauer, je feiner die experimentellen Methoden arbeiteten¹⁴.

III

So durfte die Frage nach dem Gesetz der spektralen Energieverteilung in der Strahlung des schwarzen Körpers als endgültig erledigt betrachtet werden. Aber nun blieb das theoretisch wichtigste Problem zurück: eine sachgemäße Begründung dieses Gesetzes zu geben, und das war eine ungleich schwierigere Aufgabe; denn es handelte sich dabei um eine theoretische Ableitung des Ausdrucks der Entropie eines Oszillators, wie er sich aus (7) durch Integration ergibt. Er läßt sich in folgender Form schreiben:

$$S = \frac{a'}{a} \left[\left(\frac{U}{a'v} + 1 \right) \log \left(\frac{U}{a'v} + 1 \right) - \frac{U}{a'v} \log \frac{U}{a'v} \right]. \quad (8)$$

Um diesem Ausdruck einen physikalischen Sinn geben zu können, waren ganz neue Betrachtungen über das Wesen der Entropie notwendig, die über das Gebiet der Elektrodynamik hinausführen.

Unter allen Physikern der damaligen Zeit war Ludwig Boltzmann derjenige, der den Sinn der Entropie am tiefsten erfaßt hatte. Er deutete die Entropie eines in einem bestimmten Zustand befindlichen physikalischen Gebildes als ein Maß für die Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes, und erblickte den Inhalt des zweiten Hauptsatzes in dem Umstand, daß das Gebilde bei jeder in der Natur eintretenden Veränderung in einen wahrscheinlicheren Zustand übergeht. In der Tat war es ihm gelungen, in seiner kinetischen Gastheorie eine Zustandsfunktion H zu definieren¹⁵, welche die

¹³M. v. Laue, Naturwiss. 29, 137 (1941).

¹⁴H. Rubens und G. Michel, Physik Z. 22, 569 (1921).

¹⁵L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, I. Teil. Leipzig. J. A. Barth 1896, S. 33.

Eigenschaft besitzt, bei einer jeden in der Natur eintretenden Zustandsänderung an Größe abzunehmen, und die daher als die negativ genommene Entropie angesehen werden kann. Allerdings mußte er, um den Nachweis dieses berühmten *H*-Theorems führen zu können, zu der einschränkenden Hypothese greifen, daß der Zustand der Gasmoleküle „molekular ungeordnet“ ist.

Ich selber hatte mich bis dahin um den Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit nicht gekümmert, er hatte für mich deshalb nichts Verlockendes, weil jedes Wahrscheinlichkeitsgesetz auch Ausnahmen zuläßt, und weil ich damals dem zweiten Wärmesatz ausnahmslose Gültigkeit zuschrieb. Daß der Beweis der Irreversibilität der von mir betrachteten Strahlungsvorgänge auch nur unter der Voraussetzung der Hypothese der „natürlichen Strahlung“ gelingen konnte, daß also eine solche einschränkende Hypothese in der Theorie der Strahlung ebenso notwendig ist und dort ganz die nämliche Rolle spielt, wie die der molekularen Unordnung in der Gastheorie, ist mit erst mit der Zeit vollkommen klar geworden.

Da sich mir aber nun kein anderer Ausweg öffnete, so versuchte ich es mit der Methode Boltzmann und setzte ganz allgemein für einen beliebigen Zustand eines beliebigen physikalischen Gebildes:

$$S = k \cdot \log W , \quad (9)$$

wo *W* die gehörig berechnete Wahrscheinlichkeit des Zustandes bezeichnet.

Wenn diese Beziehung wirklich allgemeine Bedeutung besitzen soll, so muß, da die Entropie eine additive Größe, die Wahrscheinlichkeit aber eine multiplikative Größe ist, die Konstante *k* eine universelle, nur von den Maßeinheiten abhängige Zahl sein. Sie wird öfters verständlicherweise als die Boltzmannsche Konstante bezeichnet. Dazu ist allerdings zu bemerken, daß Boltzmann diese Konstante weder jemals eingeführt noch meines Wissens überhaupt daran gedacht hat, nach ihrem numerischen Wert zu fragen. Denn dann hätte er auf die Zahl der wirklichen Atome eingehen müssen – eine Aufgabe, die er aber ganz seinem Kollegen J. Loschmidt überließ, während er selber bei seinen Rechnungen stets die Möglichkeit im Auge behielt, daß die kinetische Gastheorie nur ein mechanisches Bild darstellt. Daher genügte es ihm, bei den gr. Atomen stehen zu bleiben. Der Buchstabe *k* hat sich erst ganz allmählich durchgesetzt. Noch mehrere Jahre nach seiner Einführung pflegte man statt dessen mit der Loschmidtschen Zahl *L* zu rechnen, welche die einem gr. Atom entsprechende Atomzahl ausdrückt.

Um nun die Beziehung (9) auf den vorliegenden Fall anzuwenden, dachte ich mir ein Gebilde, bestehend aus einer sehr großen Anzahl *N*

von gleichartigen Oszillatoren, und suchte die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, daß dies Gebilde die vorgegebene Energie U_N besitzt. Da nun eine Wahrscheinlichkeitsgröße nur durch Abzählung gefunden werden kann, so war es vor allem notwendig, die Energie U_N als eine Summe von diskreten, einander gleichen Elementen ε anzusehen, deren Anzahl durch die ebenfalls sehr große Zahl P bezeichnet sein möge. Also

$$U_N = N \cdot U = P \cdot \varepsilon \quad (10)$$

wobei U die mittlere Energie eines Oszillators bedeutet.

Dann bot sich als ein Maß der gesuchten Wahrscheinlichkeit W ohne weiteres dar die Zahl der verschiedenen Arten wie die P Energieelemente auf die (numeriert gedachten) N Oszillatoren verteilt werden können¹⁶; also

$$W = \frac{(P + N)!}{P! N!} . \quad (11)$$

Daraus nach (9) die Entropie des Oszillatorensystems:

$$S_N = N \cdot S = k \cdot \log \frac{(P + N)!}{P! N!}$$

und nach dem Stirlingschen Satz:

$$N \cdot S = k \{ (P + N) \log(P + N) - P \log P - N \log N \}$$

oder

$$S = k \left\{ \left(\frac{P}{N} + 1 \right) \log \left(\frac{P}{N} + 1 \right) - \frac{P}{N} \log \frac{P}{N} \right\} . \quad (12)$$

Die Ähnlichkeit der beiden Ausdrücke (8) und (12) springt in die Augen. Es blieb also nur noch übrig, diejenigen Festsetzungen zu treffen, welche nötig sind, um sie völlig identisch zu machen. Das geschieht, wenn man setzt:

$$k = \frac{a'}{a} \quad \text{und} \quad \frac{P}{N} = \frac{U}{a'v} .$$

Daraus folgt nach (10) als Größe des Energieelements $\varepsilon = a'v$. Die von der Natur der Oszillatoren unabhängige Konstante a' bezeichnete ich mit h und nannte sie, da sie die Dimension eines Produktes von Energie und

¹⁶Sitzungsber. Dtsch. Physik. Ges. vom 14. 12. 1900, S. 240.

Zeit besitzt, das elementare Wirkungsquantum oder das Wirkungselement, im Gegensatz zum Energieelement $h\nu$. Mit den gemessenen Werten der Konstanten a und a' des Strahlungsgesetzes (7) ergaben sich die Werte von k und h :

$$k = 1,346 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}, \quad h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}.$$

Was nun die experimentelle Prüfung dieser Theorie anbelangt, so war eine solche damals zunächst nur in sehr beschränktem Maße möglich, weil hierfür nur die eine Konstante k zur Verfügung stand, deren Zahlenwert höchstens der Größenordnung nach einigermaßen bekannt war. Denn sie bedeutet nach Boltzmann¹⁷ die sogenannte absolute Gaskonstante, aber nun nicht, wie dort, bezogen auf gr. Moleküle, also $R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ erg / grad}$, sondern bezogen auf die wirklichen Moleküle. Daher ist das Verhältnis $k / R = 1,62 \cdot 10^{-24}$ der Reduktionsfaktor, welcher die Masse einer gr. Molekel auf die Masse der wirklichen Molekel zurückführt, identisch mit dem reziproken Wert der Loschmidtschen Zahl L . Daraus berechnete ich auch den Wert des elektrischen Elementarquantums durch Multiplikation des Reduktionsfaktors mit der Ladung $2,895 \cdot 10^{14}$ (elektrostatisch) eines einwertigen gr. Ions zu $4,69 \cdot 10^{-10}$, während F. Richarz $1,29 \cdot 10^{-10}$, J. J. Thomsen $6,5 \cdot 10^{-10}$ gefunden hatte. Weitere Messungen des elektrischen Elementarquantums lagen damals nicht vor.

Mit diesem Ergebnis konnte ich also leidlich zufrieden sein. In der physikalischen Öffentlichkeit sah es freilich etwas anders aus. Die Berechnung des elektrischen Elementarquantums aus Wärmestrahlungsmessungen wurde sogar stellenweise nicht recht ernst genommen. Aber ich ließ mich durch solche Zweifel in dem Vertrauen auf meine Konstante k nicht irre machen. Völlige Sicherheit gewann ich allerdings erst, als mir bekannt wurde, daß E. Rutherford und H. Geiger durch Abzählen von α -Teilchen auf den Wert $4,65 \cdot 10^{-10}$ gekommen waren. Seitdem haben verfeinerte Messungsmethoden bekanntlich zu einer kleinen Erhöhung dieser Zahl geführt.

Viel aussichtsloser erschien die Aufgabe, den Zahlenwert der zweiten Konstanten, h , die zuerst völlig in der Luft hing, zu prüfen. Daher war es mir eine große Überraschung und Freude, als J. Franck und G. Hertz bei ihren Versuchen über die Erregung einer Spektrallinie durch Elektronenstöße eine Methode zu ihrer Messung fanden, wie man sie sich direkter nicht wünschen kann. Damit war auch der letzte Zweifel an der Realität des Wirkungsquantums verschwunden.

¹⁷L. Boltzmann, Sitzungsber. Wien. Akad. Wiss. (II) 76, 428 (1877).

Nun aber erhob sich das theoretisch allerschwierigste Problem, diesen sonderbaren Konstanten einen physikalischen Sinn beizulegen. Denn ihre Einführung bedeutete einen Bruch mit der klassischen Theorie, der viel radikaler war, als ich anfangs vermutet hatte. Zwar war das Wesen der Entropie als ein Maß der Wahrscheinlichkeit im Sinne Boltzmanns auch für die Strahlung endgültig festgestellt. Das zeigte sich besonders deutlich in einem Satz, von dessen Gültigkeit der mir am nächsten stehende meiner Schüler, Max v. Laue, mich in mehrfachen Gesprächen überzeugte, daß die Entropie zweier kohärenter Strahlenbündel kleiner ist als die Summe der Entropien der einzelnen Bündel, ganz entsprechend dem Satz, daß die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Eintreffens zweier von einander abhängiger Ereignisse verschieden ist von dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Ereignisse. Aber die Natur der Energieelemente $h\nu$ blieb ungeklärt. Durch mehrere Jahre hindurch machte ich immer wieder Versuche, das Wirkungsquantum irgendwie in das System der klassischen Physik einzubauen. Aber es ist mir das nicht gelungen. Vielmehr blieb die Ausgestaltung der Quantenphysik bekanntlich jüngeren Kräften vorbehalten, von denen ich hier, chronologisch geordnet, nur die Namen von A. Einstein, N. Bohr, M. Born, P. Jordan, W. Heisenberg, L. de Broglie, E. Schrödinger, P. A. M. Dirac nenne, während sich um den mathematischen Aufbau der Theorie unter den deutschen Physikern in erster Linie A. Sommerfeld, um die Förderung des physikalischen Verständnisses Cl. Schaefer verdient gemacht hat.