

Werk

Label: Zeitschriftenheft

Ort: Berlin

Jahr: 1918

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0006|LOG_0142

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de


Die Naturwissenschaften

Wochenschrift für die Fortschritte der Naturwissenschaft, der Medizin und der Technik

Begründet von Dr. A. Berliner und Dr. C. Theising.

Herausgegeben von

Dr. Arnold Berliner und **Prof. Dr. August Pütter**

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9.

Heft 17.

26. April 1918.

Sechster Jahrgang.

MAX PLANCK

ZUR FEIER

SEINES 60. GEBURTSTAGES

Ch



H. Planck

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Herausgegeben von

Dr. Arnold Berliner und Prof. Dr. August Pütter

Sechster Jahrgang.

26. April 1918.

Heft 17.

MAX PLANCK

ZUR FEIER

SEINES 60. GEBURTSTAGES.

Inhalt:

| | Seite |
|---|-------|
| Max Planck zum sechzigsten Geburtstage. Von <i>Geheimrat Prof. Dr. A. Sommerfeld, München</i> | 195 |
| Publikationsverzeichnis | 199 |
| Über Plancks Verdienste um die Experimentalphysik. Von <i>Wirkl. Geh. Oberregierungsrat Prof. Dr. E. Warburg, Berlin-Charlottenburg</i> | 202 |
| Die Entwicklung von Max Plancks Strahlungstheorie. Von <i>Geheimrat Prof. Dr. W. Wien, Würzburg</i> | 203 |
| Quantentheorie und neuer Wärmesatz. Von <i>Geheimrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin</i> | 206 |
| Thermodynamik und Kohärenz. Von <i>Prof. Dr. M. v. Laue, Frankfurt a. M.</i> | 207 |
| Die Quantentheorie. Ihr Ursprung und ihre Entwicklung. Von <i>Dr. Fritz Reiche, Berlin</i> | 213 |
| Anwendungen der Quantenlehre in der Theorie der Serienspektren. Von <i>Dr. Paul S. Epstein, München</i> | 230 |
| Über den Begriff des Zufalls und den Ursprung der Wahrscheinlichkeitsgesetze in der Physik. Von <i>Prof. Dr. M. v. Smoluchowski †, Krakau</i> | 253 |

Max Planck zum sechzigsten Geburtstage.

Von Geheimrat Prof. Dr. A. Sommerfeld, München.

Plancks sechzigster Geburtstag bietet der deutschen Physik eine erwünschte Gelegenheit, sich bewußt zu werden, wie viel sie diesem klaren und kühnen Geiste verdankt. Unter dem Einfluß seiner großen Entdeckung, der Quantentheorie, die er uns an der Schwelle des zwanzigsten Jahrhunderts beschert hat, gestaltet sich die Physik unseres Jahrhunderts in steigendem Maße zu einer Physik der Quanten. Wir sehen heute klar, daß die feinsten Fragen der Atomistik und die allgemeinsten Eigenschaften der Materie in dem Planckschen Quantenbegriff wurzeln; kein Kundiger wird im Zweifel darüber sein, daß er das Plancksche Wirkungsquantum, neben der Lichtgeschwindigkeit, der Gravitationskonstanten und neben der Ladung und Masse des Elektrons, zu den wichtigsten Naturkonstanten der heutigen Wissenschaft zu zählen hat.

Max Planck ist geboren zu Kiel am 23. April 1858. Sein Vater, ein angesehener Professor der Rechte, wurde 1867 von Kiel an die Universität München berufen und spielte dabei selbst als Vertrauensmann seiner Kollegen im Verwaltungsausschuß der Universität bis zu seinem Lebensende eine bedeutsame Rolle. Auch ein Oheim Plancks war Jurist: der ehrwürdige, früh erblindete Schöpfer des Deutschen Bürgerlichen Gesetzbuches, Professor der Rechte in Göttingen. Der Großvater dieser Plancks wirkte ebenfalls an der Universität Göttingen; ursprünglich schwäbischer Geistlicher, wurde er dorthin als Professor der Theologie berufen.

Max Planck hat nicht nur seine Jugend in München verlebt, sondern vollendete hier auch seine Universitätsstudien und war 1880 bis 1885 Privatdozent der theoretischen Physik an der Münchener Universität. Bei seiner Berufswahl soll er geschwankt haben zwischen Physik und Musik. Wir dürfen uns heute beglückwünschen, daß er die Physik endgültig zur Lebensaufgabe gewählt hat. Die Musik ist ihm ohnehin als Quelle der Erfrischung und Verjüngung nach arbeitsreichen Stunden unverloren geblieben. Einen literarischen Niederschlag seiner tiefgehenden musikalischen Interessen haben wir in der Abhandlung (24)¹⁾ über das rein gestimmte Harmonium. Planck spielt nicht nur meisterhaft Klavier, sondern beherrscht auch jenes vieltastige, auf Veranlassung von Helmholtz gebaute und im physikalischen Institut der Berliner Universität aufgestellte Harmonium. Ein anderer Jungborn ist ihm die Bergwelt; Planck hat bisher jeden

Sommer große und schwierige Bergbesteigungen unternommen.

Die wissenschaftliche Persönlichkeit Plancks wurzelt in der Thermodynamik. Schon seine Dissertation (1), München 1879, ist dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie gewidmet. Er unterscheidet hier die physikalischen Prozesse in solche, für die die Natur eine Vorliebe hat (irreversible Prozesse) und solche, gegen die sie sich indifferent verhält (reversible Prozesse). In einer späteren Arbeit (25) bezeichnet er als Kern des zweiten Hauptsatzes geradezu die Tatsache, daß es überhaupt irreversible Prozesse gibt. Die Dissertation des Einundzwanzigjährigen macht einen ausgesprochen jugendlichen und enthusiastischen Eindruck und zeichnet den Weg vor, auf dem sich Plancks Gedankengänge für mehr als ein Jahrzehnt bewegen sollten.

Auch die Habilitationsschrift (2), München 1880, „Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen“, betrifft die Thermodynamik, ebenso wie die ganze Folge von Arbeiten bis zum Jahre 1893, (3) bis (23), unter denen die vier großen Abhandlungen „Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie“ (8), (9), (10), (20) hervorzuheben sind. Als Göttinger Preisschrift gekrönt wurde die Monographie: „Das Prinzip der Erhaltung der Energie“ (7). Ursprünglich im Ladenburgschen Handwörterbuch der Chemie und dann als selbständige Schrift erschien 1893 der „Grundriß der allgemeinen Thermochemie“ (26).

Plancks thermodynamische Arbeiten gehen in erster Linie auf die Klärung der Begriffe und verfolgen vielfach die methodischen Fragen (54), (56): Wieviel läßt sich aus der reinen Thermodynamik, also mit apodiktischer Gewißheit ableiten? An welchen Stellen treten neue Hypothesen physikalischen oder chemischen Ursprungs hinzu? Sind idealisierte Prozesse, die mit unwirklichen Zuständen operieren, thermodynamisch beweiskräftig? Um den Inhalt der thermodynamischen Hauptsätze auszusehöpfen, bevorzugt Planck, ebenso wie Gibbs, die Methode der thermodynamischen Potentiale gegenüber der Verwendung eigens ersonnener Kreisprozesse, die in den Darstellungen der Chemiker vorwiegen. Offenbar entspricht der axiomatische Charakter des thermodynamischen Schlusses in besonderem Maße Plancks intellektuellen Neigungen.

Von seinem allgemeinen thermodynamischen Standpunkte aus wurde Planck mit Notwendigkeit zu den wichtigsten Errungenschaften der physikalischen Chemie hingeleitet, die, auf ganz anderen Wegen gewonnen, eben damals hervor-

¹⁾ Diese Zahlen beziehen sich auf das nachfolgende Verzeichnis der Publikationen.

schossen. *Planck* leitete das Massenwirkungsgesetz von *Guldberg* und *Waage* für gasförmige Systeme ab (9), (10), er beleuchtete die Theorie der verdünnten Lösungen von *Van't Hoff*, faßte den Begriff des osmotischen Druckes thermodynamisch (10). (16) und er wurde, von den Tatsachen der Dampfspannungs- und Gefrierpunktserniedrigung und in konsequenter Verfolgung thermodynamischer Forderungen, auf die Dissoziationstheorie geführt. Sein Verhältnis zu den gleichzeitigen Arbeiten von *Arrhenius*, die in bezug auf das Tatsachenmaterial natürlich viel weiter gingen, schildert er selbst (12) wie folgt: „Inzwischen ist von *S. Arrhenius* ein Aufsatz über die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe erschienen, in welchem der Verfasser ganz denselben Gedanken ausspricht und für eine Reihe wässriger Lösungen nach verschiedenen Richtungen durchführt. Wenn auch die Grundlage seiner Ausführungen: die durchgreifende Analogie, die er für das Verhalten des osmotischen Druckes in verdünnten Lösungen mit dem des Druckes vollkommener Gase festsetzt, wohl noch nicht den Rang eines vollgültigen Beweises beanspruchen dürfte, so scheint mir doch der Umstand, daß ganz unabhängig von den rein theoretischen Erörterungen die nämlichen Ideen von chemischer Seite angeregt und durch die verschiedenartigsten Gründe unterstützt werden, ein Anzeichen dafür zu sein, daß auch in diesem Falle wieder die Forderungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie mit der Zeit eine durchgehende Anerkennung finden werden.“

Als Abschluß seiner thermodynamischen Periode hat uns *Planck* in seinen „Vorlesungen über Thermodynamik“ 1897 das zuverlässigste und durchdachtteste Lehrbuch dieser Wissenschaft geschenkt; der große Einfluß desselben auf Physiker und Chemiker geht schon aus der Anzahl seiner Auflagen (5. Auflage 1917) hervor. Unter Ausschaltung aller statistischer und kinetischer Vorstellungen verfolgt es den thermodynamischen Gedanken in größter Reinheit bis zu seiner jüngsten Wendung im Nernstschen Wärmetheorem. Vielleicht darf bei dieser Gelegenheit angemerkt werden, daß die einfache und am weitesten gehende Fassung dieses Theorems (Verschwinden der Entropie im absoluten Nullpunkte), die *Planck* 1910 in der dritten Auflage der Thermodynamik zuerst veröffentlicht hat, dem Schreiber dieser Zeilen schon von *Minkowski* kurz vor dessen Tode mitgeteilt wurde.

Auf die Grenze zwischen der thermodynamischen und der elektrodynamischen Periode *Plancks* fiel der Streit um die Energetik und ihr Verhältnis zur Mechanik (Lübecker Naturforscherversammlung 1895). Neben dem eigentlichen Rufer im Streit, *Boltzmann*, hat auch *Planck* eine scharfe Absage „Gegen die neuere Energetik“ (29) verfaßt. Wenn auch seinen ursprünglichen thermodynamischen Neigungen die Voranstellung des Energiebegriffes zusagen

mußte (7), so konnte doch seinem klaren Urteil die mathematische und logische Schwäche der energetischen Ansprüche nicht entgehen. Diese Stellungnahme *Plancks* im Jahre 1896 ist um so bemerkenswerter, als er damals den Übergang zur atomistisch-statistischen Denkweise innerlich noch nicht vollzogen hatte. Später hat ja gerade *Planck* wie kein anderer für die Verbreitung und Vertiefung der Boltzmannschen statistischen Ideen gewirkt, insbesondere durch die Berechnung der Konstanten k des Boltzmannschen Prinzips aus den strahlungstheoretischen Daten und durch seine klassisch-einfache Ableitung der Zustandsgleichung idealer einatomiger Gase aus dem *H*-Theorem (55), die in dem Lehrbuch der Wärmestrahlung an bevorzugter Stelle als Vorbild für die Ableitung des Strahlungsgesetzes aufgenommen worden ist.

Planck hatte 1885 bis 1889 die theoretische Physik in seiner Vaterstadt Kiel vertreten und war dann durch das besondere Vertrauen von *Helmholtz*, der die Bedeutung des jungen Gelehrten früh erkannte, als Nachfolger *Kirchhoffs* an die Berliner Universität berufen worden.

Inzwischen hatte, durch *Maxwell* und *Hertz* verjüngt, die Elektrodynamik die führende Rolle in der Naturerkenntnis übernommen. Anschließend an die Arbeiten *Willy Wiens* stellte sich *Planck* das Programm, auf dem Gebiete der Strahlungstheorie die Elektrodynamik mit den thermodynamischen Prinzipien zu durchdringen. Dies Programm hat er, vom Jahre 1896 ab, mit seltenem Zielbewußtsein und Erfolge durchgeführt. Die ganze Reihe der Abhandlungen, (31) bis (50), dienen ausschließlich dieser als notwendig und zeitgemäß erkannten Entwicklungsphase des wissenschaftlichen Gedankens. Es ist ein schönes Beispiel wissenschaftlicher Konzentration, wie *Planck* während einer Reihe von Jahren nicht rechts und links blickend, sein Ziel im Auge behielt. Die gleichzeitigen Messungen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt gaben ihm dabei die Möglichkeit, seine theoretischen Ergebnisse an der Erfahrung zu prüfen. Das Endresultat war das Gesetz der „schwarzen Strahlung“, der „Energieverteilung im Normalspektrum“ (43), (49), das seitdem als „Plancksches Strahlungsgesetz“ weltberühmt geworden ist und sich bei allen späteren Strahlungsmessungen glänzend bewährt hat.

Der Weg, der zur Entdeckung des Strahlungsgesetzes geführt hat, war kein ganz gerader. *Planck* glaubte zunächst, aus seiner Theorie auf das vorher von *W. Wien* aufgestellte Strahlungsgesetz schließen zu sollen, welches nur einen Grenzfall (für tiefe Temperaturen oder kleine Wellenlängen) des allgemeinen Strahlungsgesetzes darstellt. Der andere Grenzfall (für hohe Temperaturen oder große Wellenlängen) die sogen. Rayleighsche Strahlungsformel, die sich vom Standpunkte der statistischen Theorie eigentlich zuerst hätte darbieten sollen, lag da-

mals *Planck* (ebenso wie *Wien*) fern und wurde erst durch die Messungen der Reichsanstalt (*Lummer-Pringsheim* und *Rubens-Kurlbaum*) zu Ansehen gebracht. „Der wichtigste und zugleich schwierigste Punkt der Untersuchung lag in dem Nachweis, daß eine durch den jeweiligen physikalischen Zustand des Systems vollkommen bestimmte Größe existiert, welche die Eigenschaft besitzt, bei allen in dem System sich abspielenden Vorgängen sich immer nur in einem bestimmten Sinne zu ändern, also, je nach der Definition ihres Vorzeichens, immer nur zu wachsen oder immer abzunehmen. Sobald eine derartige Funktion des Zustandes sich angeben läßt, ist zugleich auch der Nachweis geliefert, daß die physikalischen Vorgänge in dem System einseitig, irreversibel verlaufen, und daß sie beständig einem gewissen Endzustand, dem stationären Zustand, zustreben, welcher erreicht ist, wenn jene Funktion ihr absolutes Maximum bzw. Minimum annimmt“ (49). Es ist verständlich, daß das Suchen nach dem elektrodynamischen Analogon der thermodynamischen Entropie zunächst ein Tasten zwischen verschiedenen Möglichkeiten sein mußte und der Unterstützung durch die Erfahrung bedurfte. Immerhin waren durch *Planck's* konsequente Durchforschung des Gebietes die Möglichkeiten so eingeschränkt, daß er gewissermaßen mit dem zweiten Griff die endgültige Lösung faßte.

Noch wichtiger aber, als das Strahlungsgesetz selbst, sollte die Deutung werden, die *Planck* kurz darauf in einem Vortrag in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 14. Dezember 1900 (46), (47) der Ableitung des Strahlungsgesetzes untergelegt hat. In der Tat: Dieses Datum ist der Geburtstag der Quanten, zunächst der Energiequanten. *Planck* teilt die Strahlungsenergie des Schwingungsbereiches (ν , $d\nu$) in Einheiten von der Größe $h\nu$ und wendet auf diese die abzählenden Methoden *Boltzmann's* an. Damit war der Wissenschaft eine Aufgabe gestellt, die sie noch lange in Atem halten wird, die Aufgabe, die Förderung der Statistik nach einer scheinbar diskontinuierlichen Energiestruktur zu versöhnen mit der durchaus kontinuierlichen Ausbreitung der Energie im gesamten Erfahrungsbereich der Elektrizität und ganz besonders in dem der Optik.

Die Quanten führten zunächst ein ziemlich stilles, auf das Gebiet der Wärmestrahlung zurückgezogenes Dasein. *Planck* selbst wandte sich fürs erste anderen Arbeitsgebieten zu, auf die wir noch zurückkommen werden, und kehrte erst zehn Jahre später, im Jahre 1911, zu den Quanten zurück. Offenbar fühlte er das Bedürfnis, zunächst den nötigen Abstand und eine größere Unbefangtheit gegenüber seinen bisherigen Gedankengängen zu gewinnen. Diese selbst stellte er 1906 in musterhafter Weise dar in seinen „Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung“ (68). Wir verfolgen hier zunächst in

kurzer Übersicht die Entwicklungsgeschichte der Quanten, wie sie sich, anfangs unabhängig von *Planck*, sodann unter dem Einfluß seines Eingreifens vollzogen hat.

Neues Leben bekamen die Quanten durch *Einstein* 1907. Er übertrug die Temperaturabhängigkeit der Planckschen Resonatorenenergie auf den Wärmehalt der festen Körper überhaupt und konnte dadurch die Anomalien in der spezifischen Wärme der Körper befriedigend darstellen. Seitdem haben sich die Quanten überall bewährt, wo es die Erforschung der physikalischen Erscheinungen bei tiefen Temperaturen galt. Zunächst auf dem Gebiete der festen Körper in den großen Untersuchungen von *Nernst* über die spezifischen Wärmen, sodann in der Gastheorie bei der quantenhaften Entartung des zweiatomigen Wasserstoffs zu einem einatomigen Gase. Aber auch die Entartung des elektrischen Widerstandes (die Hyperkonduktivität der Metalle) und die Änderung der magnetischen Eigenschaften der Körper bei tiefsten Temperaturen weisen, wenn auch in vorläufig noch dunkler Form, die Wirksamkeit der Quanten auf.

Die universelle Bedeutung der Quanten wurde deutlicher, als weiterhin auch die reinen Strahlungsphänomene, unabhängig von jeder Temperaturskala, ihren Zusammenhang mit den Planckschen Quanten zeigten. Das erste Beispiel lieferte der lichtelektrische Effekt (*Einstein* 1905) und im Röntgengebiete die sekundären Kathodenstrahlen. Auch die Stokessche Regel der Fluoreszenz konnte *Einstein* durch die Quantenvorstellung verständlicher machen. *Stark* wurde durch die Quantentheorie zu fruchtbaren experimentellen Fragestellungen angeregt. In der Ausbeute der photochemischen Reaktionen zeigten sich die Energiequanten ebenfalls an. Daß die Härte der Röntgenstrahlen durch Quantengesetze geregelt wird, ist lange vermutet und heutzutage dadurch sichergestellt, daß das Wirkungsquantum h mit großer Schärfe aus der kurzwelligen Grenze des Röntgenspektrums experimentell bestimmt werden kann.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen war der Nachdruck mehr und mehr verschoben von den Energiequanten $h\nu$ auf das Wirkungsquantum h . Hier nun griff *Planck*, dessen Augenmerk von jeher mehr auf Erfassung der prinzipiellen Zusammenhänge als auf Erklärung der einzelnen Erfahrungstatsachen gerichtet war, in die Quantendiskussion erneut ein. In seinem Vortrage (90) auf dem Solvay-Kongreß 1911 faßte er das Wirkungsquantum als den Elementarbereich der Wahrscheinlichkeit in der Zustandsebene (p , q) des Resonators auf und gewann von hieraus (95) einen direkten Zugang zum Nernstschen Wärmethorem und zur Nullpunksentropie der Gase (110). Zugleich ging er von seiner Hypothese der Quantenabsorption und -emission über zu der neuen Quantenhypothese: kontinuierliche Absorption verbunden mit diskontinuierlicher Quan-

tenemission (88), (89). Diese „zweite Plancksche Quantenhypothese“ ergab sich als einziger Ausweg aus den logischen und erfahrungsmäßigen Schwierigkeiten, welche mit der ungeteilten Absorption eines ganzen Energiequantums, insbesondere im Röntgengebiete und im optischen Gebiete bei starker Verdünnung der Lichtenergie, verbunden waren. Der zweiten Quantenhypothese entspricht die zweite Auflage der „Wärmestrahlung“ 1913, in der der neue Standpunkt konsequent durchgeführt wird. Die Akten über die neue Quantenhypothese sind noch nicht geschlossen und werden auch von *Planck* nicht als abgeschlossen angesehen. Viele Physiker neigen nach dem Grundsatz „credo quia absurdum“ mehr der ursprünglichen Quantenhypothese zu, während sie die neue Quantenhypothese als einen abgeschwächten Kompromiß ansehen. Man darf aber nicht übersehen, daß die neueste Evolution der Quantentheorie im Bohrschen Atommodell auffallende Züge gemein hat mit der zweiten Planckschen Hypothese, nämlich die Strahlungsfreiheit des Oszillators (oder Rotators) in seinem allgemeinen Verhalten und die diskrete Quantenausstrahlung in besonderen Zuständen; auch die Nullpunktsenergie, aus der in der zweiten Planckschen Hypothese die diskrete Emission gespeist werden muß, findet eine gewisse Bestätigung in dem Verhalten Bohrscher Atome und in ihrer von der Temperatur unabhängigen inneren Eigenbewegung. Übrigens hat *Planck* neuerdings das Hilfsmittel seines Oszillators bei der Untersuchung der schwarzen Strahlung aufgegeben und bevorzugt das der Wirklichkeit näherstehende Bild des Rotators (106), (113), (114), mit welchem er die für die Quantentheorie charakteristischen Beobachtungen gewisser Absorptionsbanden diskutieren kann.

Die ganze Bedeutung der Quantentheorie für die Grundtatsachen der Physik und Chemie wurde aber erst 1913 klar, als *Niels Bohr* seine Theorie der Spektren und der Atome veröffentlichte. Wir wollen gewiß nicht den Anteil der Rutherford'schen Kerntheorie an dem Erfolge des Bohrschen Modelles unterschätzen und noch weniger die eigenen Leistungen *Bohrs*. Aber als eigentliches Fundament der Bohrschen Theorie müssen wir doch die Plancksche Quantenschöpfung ansehen. In dieser Überzeugung habe ich als Titel meiner diesbezüglichen Annalenarbeit absichtlich gewählt: „Zur Quantentheorie der Spektrallinien“ und ich war angenehm überrascht, denselben Titel über der zurzeit letzten Arbeit aus der Feder *Bohrs* zu lesen: „On the quantum theory of spectral lines“. Durch die Bohrsche Theorie wird die früher rätselhafte Rydberg-Ritzsche Konstante auf das Plancksche h zurückgeführt, wird der Aufbau der Atome quantenhaft begründet und die spektrale Ausstrahlung als Quantenemission erkannt. In den ersten Zeiten der Quantentheorie stellte man wohl die Aufgabe, das Plancksche h aus den Tatsachen des

Atomismus zu verstehen. Wir sehen jetzt deutlich, daß die Aufgabe umzukehren ist: „Man soll nicht das h aus den Abmessungen der Atome ableiten, sondern man soll die Existenz der Atome als Folge der Existenz des Wirkungsquantums ansehen“ (wie ich 1911 auf dem Solvay-Kongreß aussprach).

Über *Bohr* hinausgehend hat *Planck* selbst (104), (107) im Jahre 1916 gleichzeitig und in voller Übereinstimmung mit dem Verfasser dieser Zeilen diejenige allgemeine Formulierung der Quantengesetze für Systeme mehrerer Freiheitsgrade entwickelt, die zur feineren Theorie der Spektren erforderlich ist. Der allgemeine Standpunkt von der Überlegenheit des Wirkungsquantums über die Energiequanten bewährt sich dabei vollständig; an die Stelle der Phasenebene (p, q) und ihrer Wahrscheinlichkeitsbereiche tritt der Phasenraum und seine Strukturierung; die Energiequanten gibt es nurmehr im Spezialfalle des periodischen Oszillators. Seitdem hat sich das Anwendungsgebiet der Quanten ins Unbegrenzte erweitert. Es genüge, an die elektrische Zerlegung der Spektrallinien (Starkeffekt) und an die diskontinuierlich auftretenden Geschwindigkeiten der β -Strahlen zu erinnern. Diese Erscheinungen bleiben ohne die Quantentheorie unverständlich, werden aber durch dieselbe nach *Epstein* bis in alle numerischen Einzelheiten wiedergegeben. Wenn die Welt erst wieder zu wissenschaftlicher Sammlung Zeit und Ruhe finden wird, sehen wir den größten wissenschaftlichen Überraschungen entgegen, die aus der Verbindung von Quantentheorie und Atomismus erwachsen werden.

Als die Lauesche Entdeckung bekannt wurde, hat sich mancher gewundert, daß eine neue Fundamentaltatsache auf dem Boden der klassischen Optik gewonnen werden konnte, die mit Lichtquanten nichts zu tun hatte. Die Sache änderte sich aber bald. Es war nur nötig, nach der Laueschen Methode das Spektrum der Röntgenstrahlen zu entwerfen, um darin die deutlichen Spuren der Quanten zu erkennen: in der Serien- und Dublettanordnung der Röntgenlinien und in der ultravioletten Grenze des kontinuierlichen Röntgenspektrums. Seit dieser Erkenntnis wissen wir, daß auch die inneren Teile der Schweratome, in denen die Röntgenstrahlen entstehen, von Quantengesetzen beherrscht werden, daß die Quantentheorie den Atomismus bis ins Innerste durchdringt.

Wir gehen von der Gegenwart und Zukunft der Quantentheorie zurück zu demjenigen Zeitpunkt, da der Schöpfer dieser Theorie seine Arbeit daran vorübergehend unterbrach. Er wandte zunächst seine für die Strahlung ausgearbeiteten Methoden auf die gewöhnliche Optik an. So erörterte er die Natur des weißen Lichtes (52), ergänzte die Drudesche Theorie der Dispersion nach Seiten der Strahlungsdämpfung und des molekularen Aufbaus der Materie (51), (62).

ging auf die Metalloptik im Anschluß an die Versuche von *Hagen* und *Rubens* ein (60) und erweiterte seine bzw. *Boltzmanns* Ableitung der Zustandsgleichung der idealen Gase auf den Fall Van der Waalsscher Gase mit Eigenvolumen (78).

Besonders lebhaft und erfolgreich aber beschäftigte ihn in dieser Zwischenzeit, in der die Arbeit an der Quantentheorie ruhte, die neue Lehre der Relativität von Raum und Zeit. „Ein physikalischer Gedanke von der Einfachheit und Allgemeinheit, wie der in dem Relativitätsprinzip enthaltene, verdient es, auf mehr als eine einzige Art, geprüft zu werden“ (67). *Planck* beschäftigte sich zunächst mit der allgemeinen relativistischen Form der mechanischen Grundgleichungen, die er vor *Minkowski* aufstellte (67); diskutierte die Kaufmannschen Messungen als Entscheidung für oder wider das Relativitätsprinzip (69), (71) und trat schließlich mit der großen Arbeit „Zur Dynamik bewegter Systeme“ (74) vollständig auf den Boden der neuen Lehre. Charakteristisch für die Denkweise *Plancks* ist es, wie er hier — unter Erweiterung der Dissertation seines Schülers *v. Mosengeil* — die thermodynamischen Begriffe mit dem Relativitätsprinzip verbindet; eine allgemeine Dynamik ist nach *Planck* ohne die Thermodynamik unvollständig. Auch die Quantentheorie spricht in dieser vielseitigen und tiefen Arbeit ein Schlußwort, indem sich die Wirkungsgröße als allgemeine relativistische Invariante ergibt. Er kann daher den bedeutungsvollen Satz formulieren: „Einer jeden Veränderung in der Natur entspricht eine bestimmte, von der Wahl des Bezugssystems unabhängige Anzahl von Wirkungselementen.“ Wiederholt ist er später in allgemeinen, formenschönen Vorträgen auf die Relativitätstheorie zurückgekommen, so in den Columbia-Vorlesungen (82) und bei der Königsberger Naturforschergesellschaft (84).

Auch sonst hat *Planck* in den letzten Jahren wiederholt in öffentlichen Reden die neuesten Fragen der physikalischen Erkenntnis in wirkungsvoller und allgemeinfäßlicher Form behandelt, die Quantenhypothese, die Statistik, das Nernst'sche Wärmetheorem, so namentlich in seinem Rektoratsjahre und in seiner Stellung an der Berliner Akademie (93), (96), (101), (111). Seine didaktische Seite und seine Tätigkeit als gewissenhafter Hochschullehrer kommt zur Geltung in dem jüngst erschienenen elementar gehaltenen Mechanik-Lehrbuche (108).

Wer jemals mit *Planck* amtlich oder literarisch zu tun hatte, hat die unbeirrbar, wohlwollende Sachlichkeit seines Urteils, die Zuverlässigkeit und Klarheit seines Wesens tief empfunden. Nur einmal sahen wir ihn aus seiner sachlichen Zurückhaltung heraustreten und eine fast leidenschaftliche Polemik aufnehmen, in der Aussprache mit *Ernst Mach* über die Erkenntnistheorie der Naturwissenschaften (80), (85). Hier galt es für *Planck* das Recht der physikalischen Forschung

auf freie Hypothesenbildung, den Glauben an die Einfachheit und Schönheit der Naturgesetze, die Gesundheit der physikalischen Weltanschauung zu verteidigen gegenüber einer Philosophie, die die Naturgesetze zu bloßen funktionalen Abhängigkeiten ohne kausale Färbung heruntersetzen und die Naturwissenschaft nur als eine „ökonomische Anpassung unserer Gedanken an unsere Empfindungen“ hinstellen wollte. Daß diese Philosophie gerade von einem so bedeutenden und universellen Naturforscher wie *Mach* vertreten wurde, konnte *Plancks* sachliches Urteil von ihrer Unfruchtbarkeit nicht schwächen.

Eine peinlich genaue Zeiteinteilung, ein geregelter Wechsel zwischen Arbeit und Erholung, völlige Entspannung in jedem Jahr während mehrerer Ferienwochen, zusammen mit einer vornehmen und scheinbar kühlen Zurückhaltung haben *Planck* trotz der eminenten Leistungen seines schaffenden Geistes vor jeder Überarbeitung bewahrt und ihm die jugendliche Elastizität des Körpers und Geistes erhalten. Sie haben es ihm ermöglicht, neben der anspannenden Arbeit in der abstraktesten Region des wissenschaftlichen Gedankens die schwere Belastung der Berliner Lehrtätigkeit zu tragen und neuerdings die nicht geringen Pflichten eines ständigen Sekretärs der Preußischen Akademie der Wissenschaften zu übernehmen. Wir wünschen ihm und uns, daß seine Arbeitskraft noch weitere Jahrzehnte ungeschwächt anhält, daß er insbesondere die von ihm gestreute Quantensaat zu immer reicherem und wunderbarerem Früchten heranreifen sehen möge, als schönsten Lohn und als lebendiges Denkmal seiner treuen Arbeit!

Publikations-Verzeichnis.

1. Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Inauguraldissertation. München, Th. Ackermann, S. 1—61, 1879.
2. Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen, Habilitationsschrift. München, Th. Ackermann, S. 1—63, 1880.
3. Die Theorie des Sättigungsgesetzes. Wied. Ann. 13, S. 535—543, 1881.
4. Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren. Wied. Ann. 15, S. 446—475, 1882.
5. Über das thermodynamische Gleichgewicht von Gasgemengen, Wied. Ann. 19, S. 358—378, 1883.
6. Zur Theorie der Flüssigkeitsstrahlen. Wied. Ann. 21, S. 499—509, 1884.
7. Das Prinzip der Erhaltung der Energie. Leipzig, B. G. Teubner, 1887. Dritte Auflage, 1913.
8. Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie. Erste Abhandlung. Gesetze des Verlaufs von Reaktionen, die nach konstanten Gewichtsverhältnissen vor sich gehen. Wied. Ann. 30, S. 562 bis 582, 1887.
9. Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie. Zweite Abhandlung. Gesetze der Dissoziation gasförmiger Verbindungen. Wied. Ann. 31, S. 189 bis 203, 1887.

10. Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie. Dritte Abhandlung. Gesetze des Eintritts beliebiger thermodynamischer und chemischer Reaktionen. Wied. Ann. 32, S. 462—503, 1887.
11. Über die molekulare Konstitution verdünnter Lösungen. Zeitschrift für phys. Chem. 1, S. 577 bis 582, 1887.
12. Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen. Wied. Ann. 34, S. 139—154, 1888.
13. Über die Hypothese der Dissoziation der Salze in sehr verdünnten Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. 2, S. 343, 1888.
14. Über die Dampfspannung von verdünnten Lösungen flüchtiger Stoffe. Zeitschr. f. phys. Chem. 2, S. 405—414, 1888.
15. Zur Theorie der Thermoelektrizität in metallischen Leitern. Wied. Ann. 36, S. 624—643, 936, 1889.
16. Über den osmotischen Druck. Zeitschr. f. phys. Chem. 6, S. 187—189, 1890.
17. Über die Erregung von Elektrizität und Wärme in Elektrolyten. Wied. Ann. 39, S. 161—181, 1890.
18. Über die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte. Wied. Ann. 40, S. 561—577. Verh. d. phys. Ges. Berlin, S. 45—49, 1890.
19. Allgemeines zur neueren Entwicklung der Wärmetheorie. Zeitschr. f. phys. Chem. 8, S. 647—656, 1891.
20. Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie. Wied. Ann. 44, S. 383—428, 1891.
21. Bemerkungen über das Carnot-Clausius'sche Prinzip. Wied. Ann. 46, S. 162—166, 1892.
22. Notiz zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse. Zeitschr. f. phys. Chem. 9, S. 347—348, 1892.
23. Erwiderung auf einen von Herrn Arrhenius erhobenen Einwand. Zeitschr. f. phys. Chem. 9, S. 636 f., 1892.
24. Ein neues Harmonium in natürlicher Stimmung nach dem System C. Eitz. Verh. d. phys. Ges. Berlin 12, S. 8—9, 1893.
25. Der Kern des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie. Zeitschr. f. d. phys. und chem. Unterricht 6, S. 217—221, 1893.
26. Grundriß der allgemeinen Thermochemie. Breslau, E. Trewendt, 1893.
- 26a. *Heinrich Rudolf Hertz* †. Rede zu seinem Gedächtnis in der Sitzung der physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 16. Februar 1894 gehalten. Leipzig, J. A. Berth, 1894. Naturwiss. Rundsch. 9, S. 170, 1894.
27. Über den Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes unter Gasmolekülen. Münch. Ber. 24, S. 391—394, 1894. Wied. Ann. 55, S. 220—222, 1895.
28. Absorption und Emission elektrischer Wellen durch Resonanz. Berl. Ber. 1895, S. 289—301. Wied. Ann. 57, S. 1—14, 1896.
29. Gegen die neuere Energetik. Wied. Ann. 57, S. 72—78, 1896.
30. Vorlesungen über Thermodynamik. Veit & Comp., Leipzig. Erste Auflage 1897. Fünfte Auflage 1917. Englische Übersetzung 1903. Französische Übersetzung 1913.
31. Über elektrische Schwingungen, welche durch Resonanz erregt und durch Strahlung gedämpft werden. Berl. Ber. 1896, S. 151—170. Wied. Ann. 60, S. 577—599, 1897.
32. Über irreversible Strahlungsvorgänge. (Erste Mitteilung.) Berl. Ber. 1897, S. 57—68.
33. Über irreversible Strahlungsvorgänge. (Zweite Mitteilung.) Berl. Ber. 1897, S. 715—717.
34. Über irreversible Strahlungsvorgänge. (Dritte Mitteilung.) Berl. Ber. 1897, S. 1122—1145.
35. Notiz zur Theorie der Dämpfung elektrischer Schwingungen. Wied. Ann. 63, S. 419—422, 1897.
36. Über die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität. Naturw. Rundsch. 13, S. 541, 1898.
37. Über irreversible Strahlungsvorgänge. (Vierte Mitteilung.) Berl. Ber. 1898, S. 449—476.
38. Über irreversible Strahlungsvorgänge. (Fünfte Mitteilung.) Berl. Ber. 1899, S. 440—480.
39. Die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität von der mathematischen Seite betrachtet. Jahresber. d. D. math. Vereinigung 7, S. 77—89, 1899.
40. Über irreversible Strahlungsvorgänge. Ann. d. Phys. 1, S. 69—122, 1900.
41. Bemerkungen zu einer Abhandlung über Thermodynamik des Herrn K. v. Wesendonck. Ann. d. Phys. 1, S. 621—624, 1900.
42. Entropie und Temperatur strahlender Wärme. Ann. d. Phys. 1, S. 719—737, 1900.
43. Über eine Verbesserung der Wienschen Spektralgleichung. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 2, S. 202 bis 204, 1900.
44. Ein vermeintlicher Widerspruch des magneto-optischen Faraday-Effektes mit der Thermodynamik. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 2, S. 206 bis 210, 1900.
45. Kritik zweier Sätze des Herrn W. Wien. Ann. d. Phys. 3, S. 764—766, 1900.
46. Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 2, S. 237—245, 1900.
47. Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum. Ann. d. Phys. 4, S. 553—563, 1901.
48. Über die Elementarquanten der Materie und der Elektrizität. Ann. d. Phys. 4, S. 564—566, 1901.
49. Über irreversible Strahlungsvorgänge (Nachtrag). Berl. Ber. 1901, S. 544—555. Ann. d. Phys. 6, S. 818—831, 1901.
50. Vereinfachte Ableitung der Schwingungsgesetze eines linearen Resonators im stationär durchstrahlten Felde. Phys. Zeitschr. 2, S. 530—534, 1901.
51. Zur elektromagnetischen Theorie der Dispersion in isotropen Nichtleitern. Berl. Ber. 1902, S. 470 bis 494.
52. Über die Natur des weißen Lichtes. Ann. d. Phys. 7, S. 390—400, 1902.
53. Über die von einem elliptisch schwingenden Ion emittierte und absorbierte Energie. Archives Néerlandaises, Jubelband für H. A. Lorentz, 1900, S. 164—174. Ann. d. Phys. 9, S. 619—628, 1902.
54. Zur Thermodynamik und Dissoziationstheorie binärer Elektrolyte. Zeitschr. f. phys. Chem. 41, S. 212—223, 1902.
55. Über die Verteilung der Energie zwischen Äther und Materie. Archives Néerlandaises, Jubelband für J. Bosscha, 1901, p. 55—66. Ann. d. Phys. 9, S. 629—641, 1902.
56. Über die Grundlage der Lösungstheorie, eine Erwiderung. Ann. d. Phys. 10, S. 436—445, 1903.
57. Über den osmotischen Druck einer Lösung von merklich variabler Dichte. Zeitschr. f. phys. Chem. 42, S. 584—590, 1903.

58. Metalloptik und Maxwell'sche Theorie. Berl. Ber. 1903, S. 558—559.
59. Zur elektro-magnetischen Theorie der selektiven Absorption in isotropen Nichtleitern. Berl. Ber. 1903, S. 480—498.
60. Über die optischen Eigenschaften der Metalle für lange Wellen. Berl. Ber. 1903, S. 278—280.
61. Mr. *Swinburne* and Entropy. *Electrician* 50, S. 694—695, 821, 1903.
62. Über die Extinktion des Lichtes in einem optisch homogenen Medium von normaler Dispersion. Berl. Ber. 1904, S. 740—750.
63. Über die mechanische Bedeutung der Temperatur und der Entropie. Boltzmann Festschrift S. 113 bis 122, 1904.
64. Normale und anomale Dispersion in nichtleitenden Medien von variabler Dichte. Berl. Ber. 1905, S. 382—394.
65. On Clausius Theorem for irreversible Cycles, and on the Increase of Entropy. *Phil. Mag.* (6) 9, S. 167—168, 1905.
66. *Paul Drude*. Gedächtnisrede, gehalten in der Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 30. November 1906. *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* 8, S. 599—630, 1906.
67. Das Prinzip der Relativität und die Grundgleichungen der Mechanik. *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* 8, S. 136—141, 1906.
68. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. Erste Auflage 1906. Zweite Auflage 1913.
69. Die Kaufmann'schen Messungen der Ablenkbarkeit der β -Strahlen in ihrer Bedeutung für die Dynamik der Elektronen. *Verh. d. Ges. D. Naturf. und Ärzte*, Stuttgart 1906, Bd. 2 (1), S. 61 bis 62, 1907. *Verh. d. D. Phys. Ges.* 8, S. 418 bis 432, 1906, *Phys. Zeitschr.* 7, S. 753—761, 1906.
70. Bemerkung über die Konstante des Wienschen Verschiebungsgesetzes. *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* 8, S. 695—696, 1906.
71. Nachtrag zu der Besprechung der Kaufmann'schen Ablenkungsmessungen. *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* 9, S. 301—305, 1907.
72. *Wilhelm von Bezold*. *Verh. d. Phys. Ges.* 9, S. 91 bis 93, 1907.
73. Zur Theorie der Dispersion. *Phys. Zeitschr.* 8, S. 906, 1907.
74. Zur Dynamik bewegter Systeme. Berl. Ber. 1907. S. 542—570. *Ann. d. Phys.* (4) 26, S. 1—34, 1908.
75. *Adolf Paalzow*. *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* 10, S. 17, 1908.
76. Bemerkungen zum Prinzip der Aktion und Reaktion in der allgemeinen Dynamik. *Verh. d. Ges. Deutsch. Naturf. u. Ärzte zu Köln* 1908. *Verh. d. D. Phys. Ges.* 10, S. 728—732, 1908. *Phys. Zeitschr.* 9, S. 828—830, 1908.
77. Zur Theorie der Dispersion. *Phys. Zeitschr.* 9, S. 354, 1908.
78. Über die kanonische Zustandsgleichung einatomiger Gase. Berl. Ber. 1908, S. 633—647.
79. Zur kinetischen Gastheorie. Eine kritische Untersuchung. *Phys. Zeitschr.* 10, S. 195—196, 1909.
80. Die Einheit des physikalischen Weltbildes. Leipzig, S. Hirzel, 1909. *Phys. Zeitschr.* 10, S. 62 bis 75, 1909.
81. Zur Theorie der Wärmestrahlung. *Ann. d. Phys.* 31, S. 758—768, 1910.
82. Acht Vorlesungen über theoretische Physik. Leipzig, S. Hirzel, 1910.
83. Gleichförmige Rotation und Lorentz Kontraktion. *Phys. Zeitschr.* 11, S. 294, 1910.
84. Die Stellung der neueren Physik zur mechanischen Naturanschauung. *Verh. d. Ges. Deutsch. Naturf. und Ärzte zu Königsberg* 1910, Bd. 1, S. 58—75, 1911. Leipzig, S. Hirzel, S. 1—33, 1910. *Naturw. Rundschau* 25, S. 521—525, 533 bis 536, 1910. *Phys. Zeitschr.* 922—932, 1910.
85. Zur Mach'schen Theorie der physikalischen Erkenntnis. Eine Erwiderung. *Phys. Zeitschr.* 11, S. 1186—1190, 1910.
86. Über den Inhalt und die Bedeutung des Nernst'schen Wärmethorems für die reine Thermodynamik. Berl. Ber. 1910, S. 865.
87. Energie et température. Vortrag, gehalten am 21. April 1911 in Paris bei der Ostertagung der Französischen Physikalischen Gesellschaft. *Journ. de phys.* (5) 1, 345—359, 1911. *Phys. Zeitschr.* 12, 681—687, 1911.
88. Eine neue Strahlungshypothese. *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* 13, S. 138—148, 1911.
89. Zur Hypothese der Quantenemission. Berl. Ber. 1911, S. 723—731.
90. Die Gesetze der Wärmestrahlung und die Hypothese der elementaren Wirkungsquanten. Vortrag, gehalten auf dem Solvay-Kongreß, Brüssel 1911. Paris, Gauthier-Villars 1912. Deutsche Übersetzung Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1914.
91. Über neuere thermodynamische Theorien (Nernst'sches Wärmethorem und Quantenhypothese). *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* 45, S. 5—23, 1912. *Phys. Zeitschr.* 13, S. 165—175, 1912. *Akadem. Verlagsges. m. b. H.*, Leipzig 1912.
92. Über die Begründung des Gesetzes der schwarzen Strahlung. *Ann. d. Phys.* 37, S. 642—656, 1912.
93. Neue Bahnen der physikalischen Erkenntnis. Rede, gehalten in der Berliner Universität anlässlich der Übernahme des Rektorats. Berlin 1913. Englische Übersetzung. *Phil. Mag.* (6) 28, S. 60 bis 71, 1914.
94. Über das Gleichgewicht zwischen Oszillatoren, freien Elektronen und strahlender Wärme. Berl. Ber. 1913, S. 350—363.
95. Die gegenwärtige Bedeutung der Quantenhypothese für die kinetische Gastheorie. *Wolfskehl* Vortrag, Göttingen, April 1913. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, S. 3—16, 1914. *Phys. Zeitschr.* S. 14, S. 258, 1913. *Göttinger Nachr., math.-phys. Kl.* 1913, S. 137—140.
96. Dynamische und statistische Gesetzmäßigkeit. Rede, gehalten in der Berliner Universität. Leipzig, Johann Ambrosius Barth 1914.
97. Verhältnis der Theorien zueinander. *Die Kultur der Gegenwart* 3 (3), 1, Physik, S. 714—731. Leipzig, B. G. Teubner 1914.
98. Das Prinzip der kleinsten Wirkung. *Die Kultur der Gegenwart* 3 (3), 1, Physik, S. 692—702. Leipzig, B. G. Teubner, 1914.
99. Eine veränderte Formulierung der Quantenhypothese. Berl. Ber. 1914, S. 918—923.
100. *Eduard Riecke*. *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* 17, S. 217—218.
101. Ansprache, gehalten in der öffentl. Sitzung der Berliner Akademie zur Feier des Leibniz'schen Jahrestages vom 1. Juli. Berl. Ber. 1915, S. 481 bis 484.

102. Über Quantenwirkungen in der Elektrodynamik. Berl. Ber. 1915, S. 512—519.
103. Bemerkung über die Emission von Spektrallinien. Berl. Ber. 1915, S. 909—913.
104. Die Quantenhypothese für Molekeln mit mehreren Freiheitsgraden (Erste und zweite Mitteilung). Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 17, S. 407—418, 438—451, 1915.
105. Bemerkung über die Entropiekonstante zweiatomiger Gase. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 17, S. 418—419, 1915.
106. Über die Energieverteilung in einem System rotierender Dipole. Elster-Geitel-Festschrift S. 313 bis 317, 1915.
107. Die physikalische Struktur des Phasenraumes. Ann. d. Phys. 50, S. 385—418, 1916.
108. Einführung in die allgemeine Mechanik. Leipzig, S. Hirzel, 1916.
109. Bemerkung zur quantentheoretischen Deutung der Rubens-Hettner'schen Spektralmessung. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 18, S. 168—172, 1916.
110. Über die absolute Entropie einatomiger Körper. Berl. Ber. 1916, S. 653—667.
111. Ansprache, gehalten in der Berliner Akademie in der öffentlichen Sitzung am 25. Januar zur Feier des Geburtsfestes Sr. Majestät des Kaisers und Königs und des Jahrestages König Friedrichs II. Berl. Bericht 1917, S. 35—40.
112. Zur Theorie des Rotationsspektrums. (Vorläufige Mitteilung.) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 19, S. 43—47, 1917.
113. Zur Theorie des Rotationsspektrums. (Erste Mitteilung.) Ann. d. Phys. 52, S. 491—505, 1917.
114. Zur Theorie des Rotationsspektrums. (Zweite Mitteilung.) Ann. d. Phys. 53, S. 241—256, 1917.
115. Über einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie. Berl. Ber. 1917, S. 324—341.

R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 2. Auflage der Abhandlungen „Über die mechanische Wärmetheorie“. 3. Band: Entwicklung der besonderen Vorstellung von der Natur der Wärme als einer Art der Bewegung. Herausgegeben von M. Planck und C. Pulfrich. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1891.

R. Clausius, Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen (1850). Herausgegeben von M. Planck. Ostwalds Klassiker Nr. 99. Leipzig, W. Engelmann, 1898.

Gustav Kirchhoff, Vorlesungen über mathematische Physik, Band III. „Elektrizität und Magnetismus“. Herausgegeben von M. Planck. Leipzig. B. G. Teubner, 1891.

Gustav Kirchhoff, Vorlesungen über mathematische Physik, Bd. IV. Theorie der Wärme. Herausgegeben von M. Planck. Leipzig, B. G. Teubner, 1894.

Gustav Kirchhoff, Abhandlungen über Emission und Absorption. I. Über die Fraunhoferschen Linien (1859). II. Über den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme (1859). III. Über das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht (1860—1862). Herausgegeben von M. Planck. Ostwalds Klassiker Nr. 100. Leipzig, W. Engelmann, 1898.

Gustav Kirchhoff, Abhandlungen über mechanische Wärmetheorie. I. Über einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben

(1858). II. Bemerkung über die Spannung des Wasserdampfes bei Temperaturen, die dem Eispunkt nahe sind (1858). III. Über die Spannung des Dampfes von Mischungen von Wasser und Schwefelsäure (1858). Herausgegeben von M. Planck. Ostwalds Klassiker Nr. 101. Leipzig, W. Engelmann, 1898.

Über Plancks Verdienste um die Experimentalphysik.

Von Prof. E. Warburg, Berlin-Charlottenburg.

Planck ist wie Clausius reiner Theoretiker, experimentell hat er sich nicht betätigt. Gleichwohl stehen die am meisten bahnbrechenden unter seinen Arbeiten, nämlich diejenigen, welche die Theorie der Strahlung betreffen, in engster Beziehung zu spezieller experimenteller Forschung; aus solcher sind sie hervorgegangen und auf solche haben sie rückwirkend einen mächtigen Einfluß ausgeübt.

Die Physik hat seit ihrer klassischen Periode, besonders in Deutschland, ein neues Gesicht angenommen. Planck selbst hat diese Wandlung durchgemacht, so scheint es hier am Platz, einen Blick auf dieselbe zu werfen.

In seiner Gedächtnisrede auf Gustav Magnus sagt Helmholtz: „Wenn wir nur alle darüber einig sind, daß die Wissenschaft zur Aufgabe hat, die Gesetze der Tatsachen zu finden, so kann man es jedem überlassen, je nach seiner Neigung sich entweder frisch in die Tatsachen zu stürzen und zu suchen, wo ihm die Spuren noch unbekannter Gesetze aufstoßen mögen, oder aber von den schon bekannten Gesetzen her die Punkte aufzusuchen, wo neue Tatsachen zu entdecken sein werden.“

In bezug auf den ersten Weg wird sich wohl nie viel ändern, er führt naturgemäß auf nicht Erwartetes, nicht zu Erwartendes und gibt so vielleicht den stärksten Anstoß zu neuen Entwicklungsreihen. Die Entdeckung des Zeeman-Effekts, der Röntgenstrahlen und der Radioaktivität sind Beispiele hierfür aus unserer Zeit. Bei der Erörterung des zweiten Weges, welcher von der mathematischen Physik besprochen wird, betont Helmholtz, daß auch diese eine reine Erfahrungswissenschaft sei, daß sie keine anderen Prinzipien zu befolgen habe als die experimentelle Physik. Er bespricht besonders die Methoden, durch welche man die von den Zufälligkeiten der Form, Größe und Lage der zusammenwirkenden Körper befreiten, die Volumelemente betreffenden Gesetze aufzusuchen hat. Er wendet sich gegen die zu Anfang des 19. Jahrhunderts geübte Methode, hierbei Hypothesen über den atomistischen Bau der Körper zugrunde zu legen, obgleich man von den Atomen damals noch so gut wie gar nichts gewußt habe. Dies hat sich nun seit der Zeit, zu welcher Helmholtz jene Rede hielt, sehr geändert; es ist seitdem gelungen, die Atome zu zählen, zu messen und Wirkungen einzelner derselben zu sehen. Schon während der

klassischen Periode durch *Clausius*, *Maxwell*, *Boltzmann*, *van der Waals* zu Ehren gebracht, steht gegenwärtig die Atomistik an der Spitze der Forschung und würde wahrscheinlich auch von *Helmholtz*, wenn er noch lebte, in ihrer jetzigen Form anerkannt werden. Denn das, wogegen er sich besonders wendet, ist die Theorie, welche es nicht für nötig hält, die Folgerungen aus ihren, ihr als Axiome erscheinenden Hypothesen an der Erfahrung zu prüfen.

Planck steht im Anfang seiner Laufbahn ganz auf dem Boden der klassischen Theorie, indem er atomistische Betrachtungen geflissentlich vermeidet. Aber auch in seinen späteren Arbeiten, welche auf der Atomistik fußen, insbesondere in seinen Untersuchungen über die Strahlung, erweist er sich in bezug auf sein Verhältnis zum Experiment als echter Schüler von *Helmholtz*. Nachdem er zuerst die Ansicht von der Notwendigkeit des Wienschen Strahlungsgesetzes vertreten hat, wird er durch die Experimentaluntersuchungen von *Lummer* und *Pringsheim* und die von *Kurlbaum* und *Rubens* sofort veranlaßt, diese Ansicht fallen zu lassen. Er stellt zunächst versuchsweise sein neues Strahlungsgesetz auf, dessen theoretische Begründung ihm bald darauf gelingt. Das Wiensche Gesetz gilt nur für sehr dünne Strahlung, also für Strahlung sehr tiefer Temperatur, wobei, da es auf das Produkt $\lambda \cdot T$ ankommt, längere Wellen tiefere Temperaturen erfordern. So kommt es, daß für die Berechnung von Strahlungsversuchen im Ultrarot in der Regel auf *Plancks* Gesetz zurückgegriffen werden muß; auch im sichtbaren Gebiet muß dieses Gesetz angewandt werden, wenn es sich um sehr hohe Temperaturen, wie bei gewissen Sternen, handelt.

Von noch viel allgemeinerer Bedeutung für die experimentelle Forschung ist die von *Planck* zur theoretischen Begründung seines Strahlungsgesetzes aufgestellte Quantenhypothese. Zunächst konnte er aus ihr die Avogadro'sche Zahl berechnen, für welche bis dahin nur Schätzungen vorlagen. Aus dieser Zahl und der Valenzladung ergab sich das elektrische Elementarquantum, welches *Planck* im Jahre 1900 zu $4,69 \cdot 10^{-10}$ e. s. Einh. bestimmte, das ist sehr nahe der aus verschiedenen experimentellen Daten später ermittelte Wert, während die älteren Angaben noch zwischen $1,3$ und $6,5 \cdot 10^{-10}$ schwankten.

Aber außerdem liefert die Quantentheorie heutzutage theoretische Grundlagen für eine Fülle von Gebieten, z. B. für die Gebiete der spezifischen Wärme, der Spektroskopie, der Photochemie. Viele hervorragende Forscher, welche die von *Planck* eröffnete Bahn betraten, haben sich an diesen Untersuchungen beteiligt, in besonders grundlegender Weise die Herren *Einstein* und *Bohr*. Aber im Mittelpunkt all dieser Anwendungen steht die Plancksche universelle Konstante h , deren genaue Bestimmung zurzeit eine der wichtigsten Aufgaben der experimentellen Forschung bildet und deren Entdeckung mir als

das bedeutungsvollste Ergebnis der Planckschen Forschungen erscheint.

Charlottenburg, den 12. Februar 1918.

Die Entwicklung von Max Plancks Strahlungstheorie.

Von Geheimrat Prof. Dr. W. Wien, Würzburg.

Die eigentliche Strahlungstheorie baute sich, da es sich um eine Wirkung der Wärme handelt, zunächst auf die mechanische Wärmetheorie auf. Ihr erster Erfolg war das Kirchhoffsche Gesetz über das Verhältnis von ausgestrahlter zu absorbierter Wärme. Viel später folgte unter Heranziehung der elektromagnetischen Lichttheorie das Gesetz von *Stefan-Boltzmann*. Mit dem von mir aufgefundenen Verschiebungsgesetz, welches aussagt, daß bei der Strahlung eines schwarzen Körpers die Temperaturänderung das Produkt aus Temperatur und Wellenlänge konstant läßt, waren die Folgerungen, die sich aus der Wärmelehre ziehen lassen, erschöpft. Ich konnte schon bald hernach darauf hinweisen, daß es nicht möglich ist, durch rein thermodynamische Betrachtungen die Energieverteilung im Spektrum der Wärmestrahlung eines schwarzen Körpers festzustellen, obwohl sich behaupten ließ, daß diese Verteilung dem Maximum der Entropie entsprechen muß. Für die Entropie der Strahlung hatte ich auch bereits die thermodynamisch ableitbaren Ausdrücke aufgestellt und die Folgerungen gezogen, daß einem Lichtstrahl im freien Raum eine bestimmte angebbare Entropie zukommen muß. Merkwürdigerweise fand diese, jetzt wohl allgemein angenommene Verallgemeinerung des Entropiebegriffs. Widerspruch und *Lord Kelvin* hat sich ihr bis zu seinem Tode nicht anschließen können und sich noch im Jahre 1904 mir gegenüber gesprächsweise geäußert, daß man die Entropie nicht auf den leeren Raum anwenden dürfe.

Nach dem Abschluß der thermodynamischen Strahlungstheorie mußte versucht werden, Wege zu finden, um zu dem Gesetz der Energieverteilung der Strahlung auf die Wellenlänge zu gelangen. Es war der gegebene Weg, die kinetische Theorie der Materie zu Hilfe zu nehmen. In der Tat zeigt die beobachtete Verteilung der Energie auf die Wellenlängen so große Ähnlichkeit mit dem Maxwellschen Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten der Gasmoleküle, daß es nahe lag, dieses für die Strahlungstheorie heranzuziehen. Unter der Annahme, daß Moleküle, welche dem Maxwellschen Verteilungsgesetz folgen, die Wärmestrahlung aussenden können und daß jedes nur eine der Geschwindigkeit entsprechende Wellenlänge aussendet, stellte ich unter Heranziehung der thermodynamischen Ergebnisse der Strahlungstheorie das Strahlungsgesetz auf, das sich für geringe Dichten der Energie bestätigt hat.

Dieses Strahlungsgesetz hatte die Eigentümlichkeit, daß es für steigende Temperatur einen

Grenzwert für die Strahlungsenergie ergab, der nicht überschritten werden sollte. Es schien sich zunächst durchaus zu bestätigen.

Max Planck fing bald darauf an, sich mit der Strahlungstheorie zu beschäftigen. Er wandte seine aus der Hertz'schen Theorie der elektromagnetischen Wellen abgeleiteten Betrachtungen zunächst darauf an, die Entropie der Strahlung abzuleiten und glaubte zunächst im elektromagnetischen Strahlungsvorgang selbst einen nicht umkehrbaren Prozeß zu erblicken. Ein solcher würde tatsächlich notwendigerweise zu einer Entropie der Strahlung und unter der Bedingung ihres Maximums auch zur Abhängigkeit der Energie der Strahlung von der Temperatur, d. h. zum Strahlungsgesetz führen müssen.

Eine genauere Analyse zeigte jedoch, daß diese Folgerung nicht richtig war und daß alle nach den Maxwell'schen Gleichungen ablaufenden Vorgänge streng umkehrbar sein müssen. Es mußte nun die Folgerung gezogen werden, daß man von der Wellentheorie des Lichts zum Entropiebegriff bei der Strahlung nur gelangen kann, wenn man ihr eine genügende Regellosigkeit beilegt, wie sie dadurch bedingt wird, daß die Erregung der Strahlung durch die ungeordneten Molekularbewegungen erfolgt. Planck gelangte so zu dem Begriff der „natürlichen Strahlung“, indem er den Amplituden und Phasen der einzelnen Wellen, aus denen sich die Strahlung zusammensetzt, einen möglichst unregelmäßigen Charakter verlieh. Für unsere Beobachtungen sind dann ähnlich wie bei den Wärmevorgängen nur gewisse Mittelwerte, nicht aber einzelne Wellen, mit bestimmter Amplitude und Phase, zugänglich.

Die Bedingungen, welche die natürliche Strahlung erfüllen soll, lassen sich nur bei vielen einzelnen, übereinander sich lagernden Schwingungen mit unregelmäßiger Amplitude und Phase erfüllen. Wenn diese Eigenschaften der natürlichen Strahlung vorausgesetzt werden, so läßt sich in der Tat nachweisen, daß sie ein nicht umkehrbarer Vorgang ist und ihr daher eine Entropie zugeschrieben werden muß. In der Tat kann man eine Funktion angeben, welche die Eigenschaft der Entropie, immer zuzunehmen, besitzt.

Planck konnte eine solche Funktion finden, die zu dem von mir abgeleiteten Strahlungsgesetz führt. Aber diese Funktion ist nicht die einzige, welche die Eigenschaften der Entropie besitzt. Jedoch schienen alle andern Funktionen zu einem der Erfahrung widersprechenden Strahlungsgesetz zu führen.

Bei diesen Betrachtungen war Planck nur von einer einzigen Strahlungsquelle ausgegangen. Da nun die natürliche Strahlung immer von einer großen Zahl von Atomen ausgesandt wird, schlug er zur Berechnung der Entropie schwingender Sender einen Weg ein, der von der Betrachtung einer größeren Zahl gleichzeitig strahlender Elemente ausgeht. Eine Entropievermehrung aller

dieser setzt sich additiv aus den Änderungen der Einzelentropieen zusammen, da alle unabhängig voneinander strahlen. Planck hielt nun für selbstverständlich, daß eine durch zeitliche Änderung der (von dem stationären Zustand, dem Maximum der Entropie, abweichenden) Schwingungsenergie hervorgerufene Entropieänderung durch die Schwingungsenergie, ihre Abweichung vom Gleichgewichtszustand und ihre zeitliche Änderung im Ganzen bestimmt sein müsse, ohne daß man die entsprechende Größe für die einzelnen Sender zu kennen brauche.

Es ergab sich dann eine einfache Differentialgleichung zur Bestimmung der Entropie der Strahlung als Funktion der Energie, welche dann unter Benutzung des zweiten Hauptsatzes zu dem von mir abgeleiteten Strahlungsgesetz führte. Planck hielt diese Ableitung für zwingend und betrachtete dies Strahlungsgesetz als das durch die Thermodynamik geforderte, da die Nebenannahmen kaum zu umgehen seien.

Die experimentellen Untersuchungen hatten indessen gezeigt, daß dies Strahlungsgesetz nicht ganz allgemein gültig, sondern daß es ein Grenzgesetz für verhältnismäßig kurze Wellenlänge sei.

Planck sah sich daher genötigt, seine Theorie einer Nachprüfung zu unterziehen und mußte die erwähnten Nebenannahmen aufgeben, ohne so gleich andere an ihre Stelle setzen zu können. Um zu einem allgemeinen Strahlungsgesetz zu gelangen, änderte er die Differentialgleichung, die den Zusammenhang zwischen Energie und Entropie darstelle, zunächst rein formal ab. Die ursprüngliche Gleichung sagte aus, daß der zweite Differentialquotient der Entropie nach der Energie der letzteren umgekehrt proportional sei. Nun setzt er diesen Differentialquotienten einem quadratischen Ausdruck der Energie umgekehrt proportional und gewinnt dann einen etwas allgemeineren Ausdruck für das Strahlungsgesetz, der für kleine Energie in den einfacheren übergeht.

Zur Begründung des neuen Ausdruckes für die Entropie bedurfte es neuer Annahmen. Diese neuen Annahmen bestanden nun in der Einführung der berühmten Hypothese der Energieelemente oder Quanten. Planck konnte nämlich nachweisen, daß, wenn man die Schwingungsenergie der Strahlungssender in einzelne Elemente von der Größe $h\nu$ zerlegt, wo h eine universelle Konstante, ν die Schwingungszahl ist, man durch Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung und der Boltzmann'schen Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit zu einem Ausdruck für die Entropie gelangt, der zu dem erweiterten Strahlungsgesetz führt.

Hiermit war die theoretische Grundlage für die Ableitung des Strahlungsgesetzes und gleichzeitig für die Quantentheorie gegeben.

Man darf nicht verschweigen, daß, von den Schwierigkeiten der Quantentheorie selbst ganz abgesehen, die Theorie noch weit entfernt ist, auf

die Selbständigkeit Anspruch machen zu können, die z. B. die kinetische Begründung der Gasgesetze und des zweiten Hauptsatzes erreicht. Hier gelingt es nämlich, in der Hauptsache alle thermodynamischen Beziehungen auf Grundlage der Wahrscheinlichkeitsrechnung abzuleiten. In der Strahlungstheorie muß aber immer noch von den thermodynamischen Gesetzen, die oben erwähnt wurden, Gebrauch gemacht werden, die eigentlich als Folgerungen aus der Theorie fließen sollten. Das Verschiebungsgesetz bestimmt erst die Größe der Energieelemente, auf welche sich die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung bezieht. Bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft besteht keine Aussicht, die Strahlungstheorie in dieser Richtung zu vervollständigen. Die Konstante h , welche bisher nur durch statistische Theorien eingeführt werden konnte, muß eine atomistische Eigenschaft ausdrücken, die wir jetzt noch nicht angeben können. Diese Kenntnis muß aber erst gewonnen werden, die dann die Grundlage bilden wird, um die Behandlung so zu gestalten, daß auch die thermodynamischen Gesetze aus ihr gefolgert werden können.

Planck hatte aus seiner Theorie geschlossen, daß eine der Konstanten des Strahlungsgesetzes mit den Entropiekonstanten identisch ist, durch welche Entropie und Wahrscheinlichkeit miteinander verknüpft werden. Es ist der Faktor, mit dem der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit zu multiplizieren ist, um die Entropie zu erhalten. Diese Konstante k spielt in der statistischen Mechanik eine große Rolle. Nach einem Satz dieser Theorie, den bereits Lord Rayleigh früher auf die Strahlungstheorie angewandt hatte, fällt im Zustande des Gleichgewichts der Energie jedem Freiheitsgrade des Systems dieselbe mittlere Energie zu und diese ist die Hälfte des Produkts aus der absoluten Temperatur und der Konstanten k .

Ein Strahlungssender ist von zwei Veränderlichen abhängig, wenn er nur nach einer Richtung schwingen kann, weil seine Bewegung durch zwei voneinander unabhängigen Größen, dem elektrischen und dem magnetischen Vektor ausgedrückt wird. Die mittlere lebendige Kraft eines Gasmoleküls hat drei Freiheitsgrade, ist also gleich der Energie eines Strahlungssenders von einer Schwingungsrichtung multipliziert mit dreihalb. Da die mittlere lebendige Kraft eines Gases, d. h. seine Wärmeenergie gleich der Anzahl der Moleküle mal der mittleren lebendigen Kraft eines einzelnen Moleküls ist, so kann man die Anzahl der Moleküle der Raumeinheit bei bestimmtem Druck und gegebener Temperatur durch die Entropiekonstante ausdrücken, welche eine Konstante des Strahlungsgesetzes ist. Sobald aus Messungen der Wärmestrahlung diese Konstante bekannt ist, kann man sie zur Bestimmung der Anzahl der Moleküle benutzen. Wie bereits erwähnt, hatte Lord Rayleigh einen Satz der statistischen Mechanik auf die Strahlungstheorie

angewendet. Er gelangte hierdurch zu einem Strahlungsgesetz, das mit dem verallgemeinerten Strahlungsgesetz für lange Wellen, beziehentlich großen Werten der Energie, übereinstimmt. Jeans hat dann die Rayleighsche Theorie strenger formuliert und später bewies Lorentz, daß das Rayleighsche Strahlungsgesetz ganz allgemein gefolgert werden müsse, wenn man die gewöhnliche Statistik auf die Strahlungstheorie anwendet. Da nun dies der Erfahrung völlig widerspricht, so folgte aus diesen Betrachtungen, daß die bisherigen Methoden der statistischen Mechanik unzureichend sind.

In der Tat bedeutet die Einführung der Energieelemente, oder besser und allgemeiner der Konstanten h (des Wirkungselements), eine neue Grundlage für die statistische Mechanik. Wenn sich behaupten läßt, daß die bisherigen Theorien der Mechanik und Elektrodynamik notwendig auch zur bisherigen statistischen Mechanik führen, so kann man sich allerdings der Folgerung nicht entziehen, daß die Einführung des Wirkungselements, durch welches abgegrenzte Gebiete gleicher Wahrscheinlichkeit der elementaren Vorgänge bestimmt werden, auch besondere in unsern bisherigen Naturgesetzen nicht enthaltene Eigenschaften der Atome der Körper zur Voraussetzung hat. Es ist bisher nicht möglich gewesen, etwas bestimmtes über die hierdurch geforderten Gesetze der atomistischen Vorgänge auszusagen. Auch in der Anwendung der Theorie auf die Spektrallinien, die zu so überraschenden Erfolgen geführt hat, werden die Elektronenbahnen, die den einzelnen Spektrallinien entsprechen, durch den mathematischen Ansatz bestimmt, der die Unterlage der statistischen Mechanik bildet.

Das Verdienst Plancks liegt nicht nur in der Verallgemeinerung des Strahlungsgesetzes, sondern wohl in noch höherem Grade in der Begründung der Theorie des elementaren Wirkungsquantums. Die Einsicht, daß die bisherigen Unterlagen der theoretischen Physik nicht ausreichen, vielmehr die bisher immer gemachte Voraussetzung, daß nur stetige Vorgänge in der Natur vorkommen könnten, daß diese „keinen Sprung mache“, aufgegeben werden müsse, ist sicherlich eine der bedeutendsten wissenschaftlichen Leistungen.

Trotzdem scheinen die allgemeinen Gesetze der Elektrodynamik, wie sie in den Maxwellschen Gleichungen ausgedrückt sind, ihre Gültigkeit auch in den atomistischen Vorgängen zu bewahren. Wenigstens hat sich noch immer, wenn wirklich zwingende Folgerungen dieser Gesetze geprüft werden konnten, Übereinstimmung gezeigt. Da, wo sich noch Widersprüche zeigen, wie z. B. beim Bohrschen Atommodell, bei dem, entgegen den Forderungen der Theorie, ein in einer Kreisbahn laufendes Elektron nicht ausstrahlen soll, liegt der Fehler jedenfalls noch an der Unvollständigkeit des Modells. Die Konstante h muß eine zu den allgemeinen Gesetzen hinzu-

tretende Beschränkung der möglichen Vorgänge bedeuten.

Bei den großen Erfolgen der h -Theorie ist es besonders wichtig, abgesehen von der Aufklärung der physikalischen Bedeutung, noch innere Widersprüche zu beseitigen. *Planck* hat, um einem solchen zu entgehen, seine ursprüngliche Theorie abgeändert. Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, daß alle Vorgänge der Lichtabsorption und Lichtbrechung sich so verhalten, daß sie ohne Anwendung der h -Theorie erklärt werden können. Die Absorption des Lichts findet auch in beliebig kleinen Beträgen statt und man kann eine Lichtwelle so abschwächen, daß das einzelne Atom längere Zeit braucht, um ein Energieelement zu absorbieren. Es ist nicht einzusehen, was geschehen soll, wenn die Lichtwelle abbricht, bevor die Absorption eines Energieelements durch das Atom beendet ist. Hierdurch wurde *Planck* veranlaßt, seine ursprüngliche Theorie auf den Vorgang der Aussendung von Strahlung zu beschränken. Nach dieser Auffassung soll die h -Theorie nur auf den Vorgang der Aussendung des Lichts Anwendung finden, bei der Absorption soll sie keine Rolle spielen. Das letztere wird sich kaum buchstäblich durchführen lassen, denn die h -Theorie stellt die Lage der einfachen Serienlinien im Spektrum mit großer Genauigkeit dar und die Absorption findet z. B. beim Wasserstoff nur für die Wellenlängen dieser Linien statt. Aber die Möglichkeit, daß die Lichtaussendung als elementarer Prozeß nicht einfach die Umkehrung der Lichtabsorption ist, besteht jedenfalls. Das Kirchhoffsche Gesetz würde dann auch nur als statistisches Gesetz für die Mittelwerte der ausgesandten und absorbierten Energie gelten.

Über die Frage, ob die ältere oder die neuere Form der h -Theorie den Tatsachen besser entspricht, sind die Akten noch nicht geschlossen, wie denn überhaupt ein logisch lückenloser Aufbau der Theorie noch nicht möglich ist. Aber durch die mannigfachen Anwendungen ist sie anregend gewesen, wie wenig andere Theorien. So wird sie auch noch für lange Zeit als neugewonnenes Gebiet die Arbeit der Physiker in Anspruch nehmen, dafür aber reiche Erträge versprechen.

Quantentheorie und neuer Wärmesatz

Von Geh.-Rat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin.

Die kinetische Theorie der Wärme und die Thermodynamik berühren sich zwar in ihren Anwendungen gegenseitig sehr häufig und behandeln sogar vielfach gleiche Fragen; trotzdem sind sie im Grunde von einander ganz unabhängig.

Denn die erstere Disziplin geht von atomistischen Vorstellungen aus und hat bei ihrer weiteren Entwicklung zahlreiche neue Hypothesen zur Hilfe ziehen müssen, während die Thermodynamik bekanntlich derjenige Zweig der theoretischen Physik ist, der überhaupt mit einem Minimum von Voraussetzungen operiert.

Die atomistischen Theorien ferner sind in fortwährender Neu- oder gar Umgestaltung begriffen, wie ein Blick auf die Geschichte der kinetischen Theorie der Wärme lehrt. Die Lehrsätze der Thermodynamik hingegen haben sehr rasch ihre abschließende Gestaltung gewonnen: der berühmten Schrift von *Helmholtz* „Erhaltung der Kraft“ hat die spätere Zeit nichts hinzuzufügen gehabt; das Prinzip von *Carnot* wurde von *Clauisius* unverändert übernommen, allerdings durch die präzise, mathematische Formulierung vertieft und auf die endgültige Form gebracht. Der neue Wärmesatz schließlich erhielt von mir schon in der ersten Arbeit seine für alle praktischen Anwendungen bisher unverändert gebliebene Form, woran, wie zu vermuten ist, auch die Zukunft nichts ändern dürfte; ich glaube sogar kürzlich gezeigt zu haben, daß damit die Thermodynamik im engeren Sinne erschöpft ist.¹⁾

Die Lehrsätze der Thermodynamik sind sämtlich aus Abstraktionen eines mehr oder weniger ausgedehnten Beobachtungsmaterials entstanden, das übrigens zum Teil mehr negativen Charakteres war (klassisches Beispiel: Scheitern aller Versuche zur Konstruktion eines perpetuum mobile): kinetische Vorstellungen haben sicherlich *Carnot* nicht zur Aufstellung seines Prinzips geführt, und weder *Julius Robert Mayer*, noch *Helmholtz* haben solche als Leitstern ihrer Überlegungen benutzt. Von meinem Wärmesatze kann man, wie das Nachfolgende lehren wird, sogar behaupten, daß er mit den zurzeit seiner Auffindung herrschenden kinetischen Vorstellungen in seiner Allgemeinheit nicht einmal vereinbar war.

Es lag aber in der Natur der Sache, daß man nach Auffindung der Lehrsätze der Thermodynamik letztere mit den kinetischen Vorstellungen in Einklang zu bringen suchte, indem man sich bemühte, jene Lehrsätze aus der kinetischen Theorie der Wärme abzuleiten. Was das Gesetz von der Erhaltung der Energie anlangt, so hat hierfür bereits *Helmholtz* einen, wie es in der Natur der Sache liegt, allerdings nur lückenhaften Beweis gegeben; für den zweiten Wärmesatz war es bekanntlich *Boltzmann*, der die enge Beziehung zwischen Entropiefunktion und Wahrscheinlichkeit eines Zustandes aufdeckte und so in der Tat ein tieferes Verständnis der klassischen Thermodynamik ermöglichte.

Unsere Aufgabe soll es hier sein, das Verhältnis des neuen Wärmesatzes zur kinetischen Theorie der Wärme kurz darzulegen, worüber wir dank den Planckschen Arbeiten vollständige Klarheit uns zu verschaffen vermögen.

Überzeugen wir uns zunächst, daß bei dem denkbar einfachsten Falle, nämlich dem eines idealen Gases, kinetische Theorie und neuer Wärmesatz mit einander unvereinbar sind. Die klassische

¹⁾ Näheres hierüber wie auch besonders über die weiter unten besprochene Theorie der Entartung der Gase findet sich bei Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 1918 bei Knapp in Halle.

kinetische Theorie steht und fällt hier bekanntlich mit der Zustandsgleichung idealer Gase

$$p v = R T \dots \dots \dots (1)$$

(p Druck, v Volumen, R Gaskonstante, T absolute Temperatur). Betrachten wir die Ausdehnung eines Gases vom Volumen v_1 auf das Volumen v_2 , so ist die damit verbundene maximale Arbeit

$$A = R T \ln \frac{v_2}{v_1} \dots \dots \dots (2)$$

Der zweite Wärmesatz liefert bekanntlich für die maximale Arbeit A die Beziehung (U Änderung der gesamten Energie)

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots (3)$$

während der neue Wärmesatz ergänzend die Grenzbedingung

$$\lim \frac{dA}{dT} = 0 \text{ (für } T=0) \dots \dots \dots (4)$$

hinzufügt. Nach Gleichung (1) ist nun aber in diesem Falle

$$\lim \frac{dA}{dT} = R \ln \frac{v_2}{v_1} \text{ (für } T=0) \dots \dots \dots (5)$$

also mit dem neuen Wärmesatze unvereinbar.

Wir können also konstatieren, daß die klassische kinetische Theorie nicht nur nicht den neuen Wärmesatz abzuleiten, sondern ihn sogar, wenigstens in seiner allgemeinsten Fassung (Anwendung nicht nur auf kondensierte Systeme, sondern auf alle Substanzen) zu widerlegen vermag.

Aber die klassische kinetische Theorie ist ja eben durch Planck's Quantentheorie wenn nicht durchbrochen, so doch eingeschränkt, und zwar macht sich diese Einschränkung gerade bei tiefen Temperaturen immer stärker bemerkbar; in der Nachbarschaft des absoluten Nullpunkts führt sie sogar zu einer vollständigen Negierung der bisherigen kinetischen Anschauungen.

Der Grundgedanke der Quantentheorie führt in seiner Anwendung auf Atomschwingungen in festen Körpern, die man bekanntlich Einstein verdankt, und ferner in seiner Anwendung auf rotierende und überhaupt sich freibewegende Gasmoleküle, mit der ich mich in mehreren Arbeiten beschäftigt habe, zu folgender Auffassung:

Jedes materielle System muß sich durch Abkühlung schließlich in einen Zustand überführen lassen, bei welchem eine weitere Abkühlung keinen weiteren Einfluß mehr auszuüben vermag. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß alle materiellen Veränderungen bei hinreichend tiefen Temperaturen dem Einflusse der Temperatur entzückt werden, eine Vorstellung, die allerdings mit der klassischen kinetischen Theorie der Wärme unvereinbar ist. Aber diese neue Vorstellung ist es auch zugleich, die uns die Gleichung (4) in einfachster Weise anschaulich macht und somit auch das kinetische Verständnis des neuen Wärmesatzes ermöglicht. —

Auf keinem anderen Gebiete hat die Anwendung der Quantentheorie unsere kinetischen Auf-

fassungen so tiefgreifend verändert, wie gerade auf dem Gebiete des Verhaltens idealer Gase bei sehr tiefen Temperaturen. Die Anwendung der Quantentheorie hat hier im Verfolg einer von mir aufgestellten Vermutung eine Anzahl hervorragender Theoretiker übereinstimmend zu der Auffassung geführt, daß ein ideales Gas bei sehr tiefen Temperaturen, zu denen man es sich unter Vermeidung von Kondensation abgekühlt zu denken hat, in das Gebiet einer Zustandsgleichung gelangt, die von Formel (1) völlig verschieden ist. Um nur einen Punkt herauszugreifen, so sind sich sämtliche, unter sich allerdings nicht völlig übereinstimmende Theorien der sogenannten Gasentartung darüber einig, daß bei hinreichend tiefer Temperatur der Druck eines idealen Gases (bei konstantem Volum) von der Temperatur unabhängig sein muß. Zur gleichen Schlußfolgerung führt aber Gleichung (4) in ihrer Anwendung auf diesen Fall.

Ich konnte daher wohl mit Recht bereits 1911 in meiner in der Kgl. Akademie d. Wiss. gehaltenen Festrede betonen, „daß die ganz verschiedenartigen Erwägungen und scheinbar gänzlich getrennten Gebiete, auf denen Planck arbeitete, als er die Theorie der Strahlung aufdeckte, und ich, als ich die Beziehungen zwischen chemischer Energie und Wärme und enträtseln mich bemühte, schließlich in das gleiche Endresultat eingemündet sind.“ Und die weitere Erfahrung hat gelehrt, daß Quantentheorie und neuer Wärmesatz dort, wo sie sich berühren, auch zu identischen Schlüssen führen.

Thermodynamik und Kohärenz.

Von Prof. Dr. M. v. Laue, Frankfurt a. M.

Der besondere Reiz, welchen die Strahlungstheorie wohl stets auf die Physiker ausgeübt hat, beruht zum großen Teil darauf, daß in ihr zwei Forschungsgebiete, Optik und Thermodynamik, mit bestem Erfolge zusammentreffen, von denen sich jedes für sich zu hoher Vollendung entwickelt hat. Es liegt hier ein geradezu klassisches Beispiel für das schon jetzt erreichte Maß an Einheit in unserem physikalischen Weltbild vor, auf der vor allem, wie Planck besonders in seinem Leidener Vortrag 1908 betont hat, die Überzeugungskraft dieses Weltbildes beruht. Allerdings reicht die eigentliche Thermodynamik nicht aus, um im Verein mit der Optik alle Aufgaben der Strahlungstheorie zu lösen. Gerade bei deren letzten und wichtigsten Aufgabe, dem Strahlungsgesetz, muß sie sich durch die Statistik ergänzen lassen, die ja auch sonst die Thermodynamik erst vollendet und gewissermaßen über sich selbst erhebt. Eins von Plancks unvergänglichen Verdiensten besteht gerade darin, daß er den Schritt von der reinen Thermodynamik zur Statistik in der Strahlungstheorie getan hat. Kaum weniger deutlich als in Plancks folgen-

schweren Arbeiten zeigt sich die Notwendigkeit dieses Schrittes bei einer weit bescheideneren Untersuchung, welche der Verfasser dieses Aufsatzes in der schönen Zeit, da er Assistent am Institut für theoretische Physik an der Berliner Universität war, über die Entropie kohärenter Strahlenbündel veröffentlicht hat. Aus der entscheidenden Förderung, welche dieser Arbeit aus Plancks lebhafter Anteilnahme erwuchs, erklärt sich wohl die Aufforderung der Schriftleitung, diesen bisher schrittweis in verschiedenen Veröffentlichungen behandelten Gegenstand in diesem Planckheft zusammenfassend darzustellen.

Unter einem Strahlenbündel verstehen wir — um uns zunächst der Sprechweise der geometrischen Optik zu bedienen — die vierfach unendliche Gesamtheit von Strahlen, die von allen Punkten einer bestimmten Fläche ausgehen, und deren Richtungen einen kleinen räumlichen Winkel erfüllen. Wir wollen in diesen Begriff aber sogleich noch zwei weitere Beschränkungen aufnehmen, nämlich die auf einen schmalen Spektralbereich (das Bündel soll nicht in streng mathematischem, wohl aber in physikalischem Sinn einfarbig sein) und auf geradlinig polarisierte Schwingungen. Außerdem wollen wir ihm eine bestimmte Länge zuschreiben, die natürlich aufs Engste mit der Zeit zusammenhängt, während der das Bündel von der Strahlungsquelle entsandt wurde. Unwesentlich, aber bequem ist es, hier die Richtung des Strahlenbündels stets als senkrecht zu jener Fläche anzunehmen. Die Energie des Bündels ist proportional zu der genannten Fläche, zu seinem Öffnungswinkel und zu seiner zeitlichen Dauer; den Faktor, welchen man dann noch hinzuzufügen hat, bezeichnet man als die *spezifische Intensität*; die Temperatur des Bündels hängt allein von ihr ab und steigt und fällt zugleich mit ihr.

Ein Strahlenbündel pflanzt sich ohne wesentliche Veränderung beliebig lange Zeiten im leeren Raum fort, es läßt auch regelmäßige Spiegelung und Brechung ohne Veränderung über sich ergehen (sofern man dabei von Absorption und Abspaltung anderer Bündel absehen darf), es ist also, rein optisch betrachtet, ein recht stabiles Gebilde und deswegen auch dem Versuch leicht zugänglich. Thermodynamisch ist es freilich von einem Gleichgewicht weit entfernt. Lassen wir es in einen von vollkommen, aber diffus spiegelnden Wänden umgebenen Hohlraum eintreten und schließen wir hinter ihm die Eintrittsöffnung, so zerfließt es allmählich zu einer alle Fortpflanzungsrichtungen gleichmäßig enthaltenden Strahlung, und befindet sich im Raume noch das kleinste Kohlestäubchen, so zerfließt es auch in spektraler Beziehung, indem sich seine Energie auf das ganze Wärmespektrum ausbreitet; es ist dann auf durchaus unumkehrbare Weise in die thermodynamisch stabile Hohlraumstrahlung verwandelt.

Für dies Elementargebilde der Strahlungstheorie, das einfarbige, geradlinig polarisierte Strahlenbündel bestimmter Länge, hat Planck zuerst die Entropie berechnet; er bedurfte dazu (hauptsächlich wegen der Beschränkung auf einen Spektralbereich) des Boltzmannschen Prinzips $S = k \cdot \log W$. Der Ausdruck für diese Entropie (vgl. weiter unten) steht mit dem Strahlungsgesetz in so enger Beziehung, daß beide sich gegenseitig bedingen.

Bekanntlich können nun mehrere Strahlenbündel zu einander vollständig kohärent, teilweise kohärent oder inkohärent sein; reine Interferenzerscheinungen erhält man nur zwischen ganz kohärenten Strahlen, während bei Zusammentreffen inkohärenter Strahlen sich die Intensitäten einfach addieren. Die Entwicklung der Strahlungstheorie hat es mit sich gebracht, daß man in ihr zunächst nur an inkohärente Strahlenbündel dachte. Man berechnete — und das ist durchaus einwandfrei — die Entropie eines Systems inkohärenter Strahlen, nach dem von körperlichen Systemen her gewohnten Additionstheorem der Entropie, d. h. als Summe aus den Entropien der einzelnen Strahlenbündel und konnte auf dieser Grundlage den Satz beweisen: *Zwei inkohärente, in den geometrischen Bestimmungsstücken (Ausgangsfläche, Öffnungswinkel, Länge) und im Spektralbereich übereinstimmende Strahlenbündel haben bei gegebener Gesamtenergie dann die größte Entropie, wenn ihre spezifischen Intensitäten einander gleich sind; jeder, auch unvollständige Ausgleich anfangs verschiedener Intensitäten bewirkt Entropievermehrung, ist also unumkehrbar.* Bedenkt man, daß die Temperatur der Strahlung mit der spezifischen Intensität steigt und fällt, so erkennt man in diesem Satz die Übertragung des Carnot-Clausius'schen Prinzips auf Strahlenbündel; der schon erwähnte Beweis läßt sich in der Tat genau wie für Körper von unveränderlichem Volumen aus dem Additionstheorem und der Eigenschaft der Entropie führen, daß sie als Funktion der Energie durch eine mit wachsender Energie ansteigende, aber nach unten konkave, d. h. immer langsamer ansteigende Kurve dargestellt wird¹⁾. Daneben läßt sich leicht ein Gedankenversuch ersinnen, bei dem in

1) M. Laue, Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 606, 1907; Anhang. Für einen Körper ist

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V = -\frac{1}{T^2 c_v} < 0.$$

Für ein Strahlenbündel ist entsprechend, wenn \mathfrak{R} die spezifische Intensität bedeutet:

$$\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{R}} > 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial \mathfrak{R}^2} < 0.$$

Wählen wir nun zwei Wertepaare $\mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2$ und $\mathfrak{R}'_1, \mathfrak{R}'_2$, so aus, daß $\mathfrak{R}'_1 + \mathfrak{R}'_2 = \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2$, daß aber $|\mathfrak{R}'_1 - \mathfrak{R}'_2| > |\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2|$ ist, und setzen wir darüber hinaus (was unwesentlich ist) noch fest: $\mathfrak{R}'_2 < \mathfrak{R}_2 < \mathfrak{R}_1 < \mathfrak{R}'_1$, so sieht man aus der geschilderten Form der Kurve, daß $S(\mathfrak{R}_2) - S(\mathfrak{R}'_2) > S(\mathfrak{R}'_1) - S(\mathfrak{R}_1)$ oder auch $S(\mathfrak{R}'_1) + S(\mathfrak{R}'_2) < S(\mathfrak{R}_1) + S(\mathfrak{R}_2)$ ist. Darin liegt der Beweis.

offensichtlich unumkehrbarer Weise der Intensitätsausgleich erfolgt¹⁾.

Für kohärente Strahlen — wir meinen zunächst vollständig kohärente — gilt dies „Carnot-Clausiusche Prinzip“ nicht. Erzeugen wir z. B. zwei kohärente Strahlen, indem wir ein Strahlenbündel von der spezifischen Intensität \mathfrak{R} an der dünnen planparallelen Platte P in Fig. 1 spiegeln lassen; es spaltet sich dabei in ein gespiegeltes Bündel von der Intensität $\mathfrak{R}_1 = r\mathfrak{R}$ und ein hindurchgelassenes von der Intensität $\mathfrak{R}_2 = (1-r)\mathfrak{R}$, und diese beiden sind kohärent. Durch die zur Platte P genau symmetrisch stehenden, vollständig reflektierenden Spiegel S_1 und S_2 werfen wir diese Strahlen auf eine andere Stelle der Platte P zurück, wo sie unter anderem Einfallswinkel ankommen und deswegen auch mit anderem Reflexionsvermögen r' gespiegelt werden. Dabei entstehen jetzt 4 Strahlen, die aber paarweise zu-

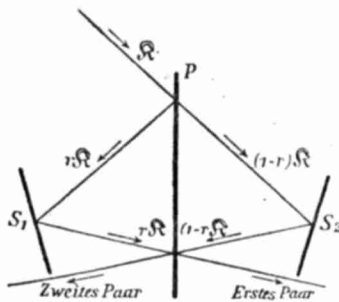


Fig. 1.

sammenfallen und sich vollständig decken. Im ersten Paar interferieren zwei Bündel von den Intensitäten $r(1-r')\mathfrak{R}$ und $r'(1-r)\mathfrak{R}$; im zweiten sind diese Intensitäten $rr'\mathfrak{R}$ und $(1-r)(1-r')\mathfrak{R}$. Der Phasenunterschied für das erste Paar ist 0, für das zweite π ; das ist unmittelbar einleuchtend, wenn bei beiden Spiegelungen der gleiche Einfallswinkel herrscht, gilt aber auch unabhängig von dieser Bedingung und unabhängig von der Wellenlänge²⁾. Im ersten Paar ergibt sich so-

¹⁾ Im Mittelpunkt einer vollständig und regelmäßig spiegelnden Kugel liegt eine schwarze Kugel; alle von dieser ausgehenden Strahlen gelangen nach einmaliger Spiegelung an der äußeren Kugel zu ihr zurück. Nun öffnen wir an dieser Hülle zwei Klappen, bedecken sie aber sogleich mit einer Substanz, welche zwar Strahlen des gewünschten Spektralbereiches vollständig hindurchläßt, aber alle anderen vollständig spiegelt. Durch diese Öffnungen treten die ursprünglichen Strahlenbündel von verschiedener Intensität ein; sie werden von der schwarzen Kugel absorbiert. Gleichzeitig treten aber zwei Strahlenbündel aus, die sich von den ersteren nur dadurch unterscheiden, daß sie gleiche Intensitäten haben. Wählt man die Temperatur der schwarzen Kugel so, daß die Gesamtenergie des alten und des neuen Strahlenpaares die gleiche ist, so bewirkt der Vorgang nur, daß zwischen zwei inkohärenten Strahlenbündeln die Intensitäten bei konstanter Gesamtenergie vollständig ausgeglichen sind. Die Umkehrung dieses Vorganges gelingt nicht.
²⁾ M. Laue, An. d. Phys. 20, 365, 1906. Nach § 2 dort; gilt für die Phasensprünge δ_r und δ_d bei Spiegelung und dem Hindurchgehen unabhängig von Ein-

mit die Intensität $\mathfrak{R}_1' = (\sqrt{r(1-r')} + \sqrt{r'(1-r)})^2 \mathfrak{R}$, im zweiten $\mathfrak{R}_2' = (\sqrt{rr'} - \sqrt{(1-r)(1-r')})^2 \mathfrak{R}$. Man überzeugt sich leicht, daß die Differenz $\mathfrak{R}_1' - \mathfrak{R}_2'$ absolut genommen größer sein kann als $\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2$. Wird das Reflexionsvermögen r und r' so gewählt, daß $r + r' = 1$ ist, so wird sogar $\mathfrak{R}_1' = \mathfrak{R}_1$, $\mathfrak{R}_2' = 0$; die ganze Energie wandert dann in das eine Strahlenbündel, das dem ursprünglichen in jeder Beziehung gleich wäre. Die erste Spiegelung und Brechung ist damit vollständig rückgängig gemacht, d. h. so, daß keinerlei davon herrührende Veränderung zurückgeblieben ist. Die Spiegelung und Brechung ist somit, sofern sie nicht mit Absorption verknüpft ist, ein im Sinne der Thermodynamik umkehrbarer Vorgang. Sie ermöglicht, bei zwei kohärenten Strahlen von konstanter Gesamtenergie den Intensitätsunterschied auf umkehrbare Weise nach Belieben zu vergrößern oder zu verkleinern. Dasselbe beweisen übrigens auch viele andere Versuchsanordnungen; wir wollen hier nur an das Michelsonsche Interferometer erinnern, wengleich bei dessen tatsächlicher Ausführung die planparallele Platte, welche die Spiegelungen hervorruft, meist leicht versilbert ist, also einen Teil der Strahlung absorbiert; wesentlich für die Wirksamkeit des Apparates ist das nicht. Zwischen dem Verhalten kohärenter und inkohärenter Strahlenbündel besteht also auch thermodynamisch ein schroffer Gegensatz.

Was folgt daraus für die Entropie eines Systems von zwei kohärenten Strahlenbündeln? Die Entropie eines Strahlenbündels muß sich nach wie vor aus den geometrischen Bestimmungsstücken, Lage und Größe seines Spektralbereichs und seiner spezifischen Intensität berechnen lassen; man kann dabei nicht darauf Rücksicht nehmen, ob irgendwo im Weltall noch ein dazu kohärentes Strahlenbündel vorhanden ist. Denn die Aufgabe, danach zu suchen, ist selbst für die idealen Hilfsmittel, welche die theoretische Überlegung als zur Verfügung stehend annehmen darf, in keiner endlichen Zeit zu lösen. Berechnet man aber die Entropie des Systems als Summe der Entropien der beiden Bündel, wie wir es bei inkohärenten Bündeln getan haben, so bedeutet nach dem oben Gesagten jede Vergrößerung des Intensitätsunterschiedes eine Entropieverminderung. Der in Fig. 1 geschilderte Spiegelungsversuch stellt uns also vor die Wahl: Für kohärente Strahlenbündel geben wir entweder das Additionstheorem der Entropie oder den Satz von der Zunahme der Entropie auf.

Wir wollen zunächst versuchen, die Entscheidung herbeizuführen, indem wir den auf der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art fußenden Beweis des Entropieprinzips auf die

fallswinkel und Wellenlänge die Gleichung $\delta_r - \delta_d = \pm \frac{1}{2}\pi$. Daraus folgt, daß der Phasenunterschied für das zweite Paar $\mp 2(\delta_r - \delta_d) = \pi$ ist; und daraus wiederum durch Berechnung der Intensitäten, daß er fürs erste Paar 0 beträgt.

fraglichen Interferenzerscheinungen übertragen. Der Satz, daß es kein Perpetuum mobile zweiter Art geben kann, ist identisch mit der Behauptung, daß in einem System wägbarer Körper die Entropie nie abnimmt. Nehmen wir einmal an, wir könnten in einem System zweier kohärenter Strahlenbündel die Entropie verkleinern, so könnten wir ein Perpetuum mobile zweiter Art bauen, sowie es uns gelingt, diese Entropieverminderung auf Körper zu übertragen. Wir wir dies nun versuchen mögen, jedenfalls müssen wir dazu einmal die Strahlen, welche hinterher interferieren sollen, das andere Mal die durch Interferenz entstandenen Strahlen geringerer Entropie mit ihnen in Energieaustausch treten lassen. Das erstere ist aber notwendig mit dem Verlust der Kohärenz verbunden. An der Unmöglichkeit, nicht kohärente Strahlen zur Interferenz zu bringen, scheidet also der Versuch, das Entropieprinzip auf rein thermodynamischem Wege für Interferenzerscheinungen zu beweisen und so die verlangte Entscheidung zu treffen.

Nur die Unmöglichkeit der Interferenz inkohärenter Strahlen selbst läßt sich auf die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art

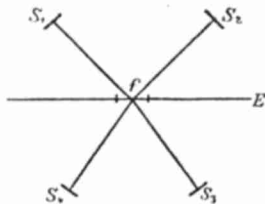


Fig. 2.

zurückführen. Wir betrachten dazu die Spiegelung und Brechung an der ebenen Grenzfläche E zweier durchsichtigen Medien (Fig. 2). S_1 , S_2 , S_3 und S_4 sollen Stücke von Oberflächen schwarzer Körper sein; ihre Lage und Größe sei derart, daß das von S_1 nach dem Flächenstück f der Grenzfläche E entsandte Strahlenbündel, soweit es gespiegelt wird, von S_2 , soweit es Brechung erleidet, von S_3 absorbiert wird. Ebenso soll das von S_4 nach f gehende Strahlenbündel von S_3 und S_2 absorbiert werden. Das ganze System sei von vollkommen spiegelnden Wänden umgeben, und anfangs im Temperaturgleichgewicht. Schon Clausius hat gezeigt, daß eine bestimmte Beziehung zwischen den spezifischen Intensitäten der von S_1 und S_2 einerseits, von S_3 und S_4 andererseits entsandten Strahlen zu den Brechungsindizes der beiden in E aneinandergrenzenden Körper die notwendige und hinreichende Bedingung dafür bildet, daß jede dieser vier Flächen S aus der Richtung f her ebensoviel Energie erhält, wie sie dorthin entsendet, daß also das anfängliche Temperaturgleichgewicht nicht gestört wird. In veränderter Form findet sich diese Betrachtung auch bei Planck in seinen Vorlesungen über die Theorie

der Wärmestrahlung¹⁾. Aber dabei spielt die Inkohärenz der von den Flächen S entsandten Strahlen die Rolle einer durchaus wesentlichen Voraussetzung. Könnten hingegen die von S_1 und S_2 nach f gehenden Strahlen interferieren, so erhielte entweder S_2 aus der Richtung von f mehr Energie, als es dorthin entsendet, und S_3 dementsprechend weniger, oder umgekehrt; welcher dieser Fälle einträte, und wie groß diese Unterschiede wären, hinge von der offenbar rein zufälligen Phasendifferenz ab, die bei der Interferenz herrschte, so daß eine bestimmte Aussage überhaupt unmöglich wäre. Auf jeden Fall aber würde das Temperaturgleichgewicht zwischen den schwarzen Körpern, zu deren Oberflächen S_2 und S_3 gehören, ohne sonstige Veränderung gestört — und damit wäre das Perpetuum mobile zweiter Art fertig.

Die eigentliche Thermodynamik läßt uns also bei der Entscheidung zwischen Additionstheorem und Entropieprinzip im Stich, und so müssen wir die Statistik zu Hilfe holen. Fragen wir, in welcher Form wir sie auf Strahlenbündel anzuwenden haben.

Der erste Schritt zur Beantwortung dieser Frage besteht in der Abzählung der Freiheitsgrade eines Strahlenbündels. Wir haben dies oben als eine vierfach unendliche Mannigfaltigkeit von Strahlen definiert, indem wir uns der Ausdrucksweise der geometrischen Optik bedienen. Die Wellenoptik lehrt aber bekanntlich, daß benachbarte Strahlen nicht unabhängig voneinander bestehen. So bedeutet es denn auch keinen inneren Widerspruch, wenn wir dieser unendlichen Mannigfaltigkeit nur eine endliche Zahl von Freiheitsgraden zuschreiben.

Im Unterschiede zu dem einen schmalen, aber endlichen Spektralbereich ausfüllenden Strahlenbündel wollen wir jetzt für den Augenblick eine Schwingung betrachten, die sich in jedem Punkte als reine Sinusschwingung von der Schwingungszahl ν darstellt; ihre Wellenlänge ist dann $\lambda = \frac{c}{\nu}$. Eine derartige Strahlung denken wir uns etwa von einer kreisförmig begrenzten Linse zur Konvergenz auf dem Flächenstück f in der Brennebene der Linse gebracht. Bekanntlich kann man dabei nicht beliebig kleine Strecken in der Brennebene abbilden, sondern der kleinste Abstand zweier Bildpunkte, die wahrnehmbar verschieden beleuchtet sind, ist, wenn θ der Winkel ist, unter welchem der Durchmesser der Linse von einem Punkte auf f gesehen wird, von der Größenordnung $\frac{\lambda}{\theta}$. Die kleinste, unabhängig von ihrer Umgebung beleuchtete Fläche ist somit von der Größenordnung $\frac{\lambda^2}{\theta^2}$, oder, da $\Omega = \pi \theta^2$ der räumliche

1) § 36 und 37.

Winkel des Konvergenzkegels ist, gleich $\frac{1}{\delta} \frac{\lambda^2}{\Omega}$ wobei δ eine von der Wellenlänge unabhängige, der Größenordnung nach von 1 jedenfalls nicht verschiedene, reine Zahl bedeutet. Die im ganzen bestrahlte Fläche f setzt sich mithin aus

$$f = \frac{1}{\delta} \frac{\lambda^2}{\Omega} = \frac{\delta v^2 f \Omega}{c^2}$$

unabhängig von einander bestrahlten „Elementarflächen“ zusammen. Diese Zahl gibt offenbar an, wieviel Freiheitsgrade man bei der Beleuchtung der Fläche f mit einer aus dem räumlichen Winkel Ω senkrecht auf sie fallenden streng einfarbigen Strahlung hat.

Nun kehren wir zu dem endlichen Spektralbereich zurück, dem wir in der Skala der Schwingungszahlen die Breite $d\nu$ zuschreiben. Wäre nur eine Elementarfläche beleuchtet, so könnte man den Schwingungszustand auf ihr für die Zeit T , welche das Strahlenbündel dauert, durch eine Fouriersche Reihe

$$\varphi(t) = \sum C_n \cos\left(2\pi \frac{n}{T} t - \theta_n\right)$$

(n durchläuft die Reihe der positiven ganzen Zahlen) darstellen, wobei aber nur die Schwingungszahlen $\frac{n}{T}$ auftreten dürfen, die den Ungleichungen $\nu < \frac{n}{T} < \nu + d\nu$ genügen. Deren

Anzahl beträgt $T d\nu = \frac{l}{c} d\nu$, wenn $l = cT$ die Länge des Strahlenbündels bedeutet. Für die jetzt in Rede stehende Schwingung wäre also dies die Zahl der Freiheitsgrade.

Nehmen wir schließlich eine spektrale Breite und eine Mehrzahl von „Elementarflächen“ an, so haben wir offenbar die beiden bisher für Freiheitsgrade abgeleiteten Zahlen zu multiplizieren, um die Zahl der Freiheitsgrade für ein Strahlenbündel von der spektralen Breite $d\nu$ und der Länge l zu finden, das die Fläche f aus dem körperlichen Winkel Ω senkrecht bestrahlt; sie beträgt, wenn wir sogleich das Ergebnis einer eingehenderen mathematischen Untersuchung, daß $\delta = 1$ ist¹⁾, hinzunehmen

$$\frac{v^2 f l \Omega d\nu}{c^3}$$

Der Leser wird wohl schon selbst bemerkt haben, daß diese drei Abzählungen nicht vollkommen genau sind. Sie sind nur dann gute Näherungen, wenn die hingeschriebenen Zahlen so groß sind, daß eine Vermehrung oder Verminderung um ein paar Einheiten nichts ausmacht.

Jeder dieser Freiheitsgrade kann Sinusschwingungen von der Schwingungszahl ν ausführen; die geringen, von der spektralen Breite $d\nu$ herrührenden Unterschiede spielen für die Statistik weiterhin keine Rolle. Wie man die Statistik auf sie anzuwenden hat, mag noch

nicht endgültig entschieden sein; jedenfalls gelangt man zum Planckschen Strahlungsgesetz, wenn man voraussetzt, daß jeder Freiheitsgrad an Energie nur ganz Vielfache des Quantums $h\nu$ aufnehmen kann¹⁾. Die statistische Betrachtung, auf die man dann geführt wird, findet sich z. B. in der ersten Auflage von Plancks Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, § 148, vorgebildet. Geht man von der so berechneten Wahrscheinlichkeit W des Strahlenbündels mittels des Boltzmannschen Prinzips $S = k \cdot \log W$ sogleich zu seiner Entropie über, so findet man in Übereinstimmung mit Planck²⁾ für sie:

$$S = \frac{k v^2 f l \Omega}{c^3} \left\{ \left(l + \frac{c^2 \mathfrak{I}}{h\nu^2} \right) \log \left(l + \frac{c^2 \mathfrak{I}}{h\nu^2} \right) - \frac{c^2 \mathfrak{I}}{h\nu^2} \log \frac{c^2 \mathfrak{I}}{h\nu^2} \right\} d\nu$$

wobei \mathfrak{I} , wie früher, die spezifische Intensität bedeutet.

Doch diese Formel und ihre Ableitung ist für uns hier nicht die Hauptsache; es kam uns nur darauf an, anschaulich zu machen, daß man statistische Betrachtungen unmittelbar auf Strahlenbündel anwenden kann. Jetzt wenden wir uns zu der Frage, wie sich für diese Statistik kohärente und inkohärente Strahlenbündel unterscheiden.

Haben wir zwei in den geometrischen Bestimmungsstücken und im Spektralbereich völlig übereinstimmende Strahlenbündel, so werden, falls sie inkohärent sind, in entsprechenden Elementarstücken ihrer Brennflächen noch ganz verschiedene, voneinander unabhängige Schwingungen herrschen. Infolgedessen ist die Zahl von Möglichkeiten, die für das erste Bündel verfügbare Energie über dessen Freiheitsgrade zu verteilen, unabhängig von dem im zweiten herrschenden Verteilungszustand, ja unabhängig von dessen Vorhandensein; diese Zahl aber ist die Wahrscheinlichkeit W_1 . Ebenso berechnet sich die Wahrscheinlichkeit W_2 ohne Rücksicht auf das erste Bündel. Die Zahl der verschiedenen möglichen Energieverteilungen über beide Bündel, bei denen aber jedes Bündel im Ganzen gerade seine vorgegebene Energie erhält, ist demnach das Produkt $W_1 \cdot W_2$. Nach der Beziehung $S = k \cdot \log W$ folgt hieraus $S = S_1 + S_2$, d. h. das Additionstheorem der Entropie, das wir schon oben für inkohärente Strahlenbündel angenommen haben. Und zwar bleibt diese Überlegung auch dann noch richtig, wenn die oben angedeutete Form der Statistik, die auf dem Energieelement $h\nu$ fußt, durch eine andere ersetzt wird.

Sind die beiden Strahlenbündel aber vollständig kohärent, so vollführen entsprechende Freiheitsgrade in ihnen genau die gleichen Schwingungen, die sich nur noch durch einen vom In-

¹⁾ Eine neuere Untersuchung von Rubinowicz führt diese Annahme auf die Sommerfeld-Epsteinsche Quantenbedingungen zurück (Phys. Z., S. 18, 96, 1917).

²⁾ Plancks Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Formel 278 der zweiten Auflage.

¹⁾ M. Laue, Ann. d. Phys. 44, 1197, 1914.

tensitätsverhältnis der beiden Bündel abhängigen Amplitudenfaktor voneinander unterscheiden. Wie man in diesem Fall statistisch zu rechnen hat, scheint mir noch eine offene Frage; jedenfalls läßt sich die Statistik des Systems aus beiden nicht so ansetzen, daß man dabei beide als unabhängig betrachtet; hier gilt nicht $W = W_1 \cdot W_2$. Das Additionstheorem der Entropie gilt also nicht für kohärente Strahlenbündel. Damit ist die oben gestellte Frage zu Ungunsten des Additionstheorems gelöst; nichts hindert mehr, das Prinzip der Zunahme der Entropie auch für Interferenzerscheinungen gelten zu lassen. Da es sonst sich als ausnahmslos gültig erwiesen hat, werden wir jetzt selbstverständlich diese Übertragung unbedingt vollziehen.

Auf Grund dieses Prinzips aber müssen wir schließen, daß die in Fig. 1 geschilderte umkehrbare Verwandlung eines Strahlenbündels in zwei kohärente wie jeder umkehrbare Vorgang die Entropie unverändert läßt, daß also die Entropie zweier kohärenten Bündel einfach gleich der Entropie des einen Bündels ist, aus dem sie entstanden sind. Die Intensität \mathfrak{R} des letzteren ist die Summe aus den Intensitäten \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 der ersteren. Bezeichnet man daher die Entropie eines Bündels, um die Abhängigkeit von der spez. Intensität \mathfrak{R} zu kennzeichnen, mit $S(\mathfrak{R})$, so ist die Entropie von zwei vollständig kohärenten Bündeln gleich $S(\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2)$ und die von drei, vier, usw. vollständig kohärenten Bündeln gleich $S(\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_3 + \dots)$. Das letztere beweist man, indem man nacheinander je zwei durch Spiegelung und Brechung wie in Fig. 1 vereinigt, bis nur ein Bündel übrig ist. Verlieren zwei Strahlenbündel ihre Kohärenz, so ist das demnach ein unumkehrbarer Vorgang; denn nach der schon auf Seite 208 erwähnten Eigenschaft der Funktion $S(\mathfrak{R})$, mit wachsendem \mathfrak{R} immer zu wachsen, aber in immer geringerem Maße, folgt die Ungleichung $S(\mathfrak{R}_1) + S(\mathfrak{R}_2) > S(\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2)$, auf deren rechten Seite die Entropie der ursprünglichen kohärenten Bündel, auf deren linken Seite aber die Entropie derselben, nun inkohärent gewordenen Bündel auftritt.¹⁾

Zum Schluß seien noch ein paar Andeutungen über teilweise kohärente Strahlenbündel gestattet. Da sie den Übergang zwischen Kohärenz und Inkohärenz stetig vermitteln, so kann schon bei ihnen das Additionstheorem der Entropie nicht mehr gelten. Dennoch läßt sich auch bei ihnen die Gesamtentropie angeben. Man braucht dazu zunächst eine meßbare, die Kohärenz bestimmende Größe, die zusammen mit den Intensitäten erst ein System aus zwei solchen Bündeln vollständig bestimmt. Es läßt sich ein solches in der Tat aus Interferenzversuchen zwischen den Bündeln ableiten. Die Entropie ist eine Funktion der Intensitäten und dieses Kohärenzmaßes.

¹⁾ Diese Ungleichung ergibt sich unmittelbar aus Anm. 1 zu Seite 208, wenn man dort $\mathfrak{R}'_2 = 0$ setzt.

Wie diese Abhängigkeit ist, das lehrt der Satz: *Man kann jedes System von zwei teilweise kohärenten Strahlen durch Spiegelung und Brechung auf umkehrbare Weise in zwei inkohärente Strahlen verwandeln¹⁾.* Die Entropie jenes Systems ist also gleich der Summe der Entropien der beiden letzteren Bündel, und da deren Intensitäten abhängig sind von den Intensitäten und dem Kohärenzmaß der ursprünglichen Strahlen, erhält man somit die gesuchte Entropie auch als Funktion des Kohärenzmaßes. Dieser Satz bleibt richtig, wenn die Kohärenz eine vollständige ist; nur wird dann die Intensität des einen der inkohärenten Bündel gleich Null, und damit kommen wir auf das obige zurück. Ein entsprechender Satz gilt für drei und vermutlich auch für mehr teilweise kohärente Strahlenbündel. Die weitere Ausführung dieser Betrachtungen würde aber den Raum dieses Aufsatzes überschreiten.

Zusammenfassend können wir sagen: Die Entropie des einzelnen Strahlenbündels ist unabhängig davon, ob ein zu ihm kohärentes vorhanden ist oder nicht. Die Entropie eines Systems von inkohärenten Strahlenbündeln setzt sich additiv aus den Entropien der einzelnen Bündel zusammen. Bei einem System vollständig kohärenter Strahlenbündel ist sie hingegen so zu berechnen, daß man die spezifischen Intensitäten addiert und die Summe in die Entropiefunktion einsetzt.

In der Thermodynamik der Körper wird das Additionstheorem allgemein anerkannt und es ist dort aufs Engste mit der Definition der Entropie verflochten: Für verschiedene Körper wird es als besondere Definition eingeführt (Vergleiche z. B. Planck's Vorlesungen über Thermodynamik § 131: „Endlich bezeichnen wir die Summe der Entropien mehrerer Körper kurz als die Entropie des Systems aller Körper . . .“); nur so läßt sich der Satz der Summe der Entropien zum Satz von der Zunahme der Entropie umformen. Für die Teile eines homogenen Körpers aber liegt es schon in der Definitionsgleichung der Entropie $dS = (dU + pdV)/T$, da sich die Energien und die Volumina der Teile additiv zur Gesamtenergie U und zum Gesamtvolumen V zusammenfügen. Im Sinne der Statistik liegt die Berechtigung des Additionstheorems einzig und allein darin, daß es bei den Körpern nichts der Kohärenz entsprechendes gibt. Es gibt eben keinen Naturvorgang, der zwischen den molekularen Bewegungen in zwei nicht zu kleinen Körpern einen einigermaßen innigen Zusammenhang herstellt. Aber diese Beschränkung auf nicht zu kleine Körper ist durchaus notwendig. In zwei benachbarten Körperstücken, die nur wenige Atome umfassen, wird im Allgemeinen ein solcher Zusammenhang herrschen; in diesem Fall das Additionstheorem anzuwenden, wäre sicher nicht zulässig. Das ist natürlich kein Einwand gegen

¹⁾ M. Laue, Ann. d. Phys. 23, 1, 1917.

die klassische Thermodynamik, die sich bekanntlich immer nur auf hinreichend große, viele Atome umfassende, Körper bezieht.

Die Quantentheorie.

Ihr Ursprung und ihre Entwicklung.

Von Dr. Fritz Reiche, Berlin.

Der Satz, daß kleine Ursachen große Wirkungen erzeugen, hat in der Geschichte der Physik mehr als einmal seine Bestätigung gefunden. Denn oft ist aus den unscheinbarsten Differenzen zwischen Theorie und Experiment, die der gewissenhafte Beobachter als reell und systematisch erkannte, eine neue und bedeutsame Theorie hervorgewachsen.

So entstand aus dem negativen Ergebnis des bekannten Michelson-Morleyschen Interferenzversuches, der mit den schärfsten Mitteln der optischen Feinmessung die Wirkung der Erdbewegung auf die Lichtausbreitung aufdecken sollte, das Gebäude der Einsteinschen Relativitätstheorie mit allen ihren umwälzenden Konsequenzen.

So hat sich auch aus geringfügigen Diskrepanzen zwischen den gemessenen und berechneten Werten der Strahlung des schwarzen Körpers die von Max Planck begründete Quantentheorie entwickelt, die berufen war, im Laufe der Zeit in fast allen Gebieten der Physik Revolutionen größten Stils zu entfachen.

Die Quantentheorie ist noch verhältnismäßig jung, und es ist daher nicht zu verwundern, daß wir einer unabgeschlossenen, im stärksten Entwicklungsflusse befindlichen Theorie gegenüberstehen. Aber gerade aus diesem Grunde und wegen ihrer umfassenden und erstaunlichen Leistungen, die sich — man möchte fast sagen — täglich vermehren, ist es von großem Reiz, einen Überblick über die bisherige Lebensgeschichte der Quantenlehre zu versuchen.

I. Der Ursprung der Quantenhypothese.

Das Geburtsjahr der Quantentheorie ist das Jahr 1900. Als in den vorangehenden Jahren (1897—99) Lummer und Pringsheim ihre grundlegenden Strahlungsmessungen am schwarzen Körper durchführten, da konnten sie nicht ahnen, daß ihre sorgfältigen Versuche zum Ausgangspunkt einer so weittragenden Umwälzung wurden, wie sie die Physik wohl selten erlebt hat. Im Vordergrund des Interesses auf dem Gebiete der Wärmestrahlung stand damals die Strahlung des „schwarzen Körpers“, d. h. desjenigen Körpers, der alle auf ihn fallende Strahlungsenergie vollständig verschluckt. Er allein besitzt, wie Gustav Kirchhoff bewiesen hat, unter allen Körpern die folgende ausgezeichnete Eigenschaft: die Strahlung, die er aussendet, hängt, wenn man sie spektral zerlegt, nur von der Schwingungszahl ν und von der absoluten Temperatur T des Körpers ab. Es ist also, wie man sagt, die

„monochromatische Strahlungsintensität“ des schwarzen Körpers \mathfrak{R}_ν ¹⁾, eine Funktion allein von der Temperatur T und der Schwingungszahl ν :

$$\mathfrak{R}_\nu = f(\nu, T) \dots \dots \dots (1)$$

Diese funktionale Abhängigkeit einerseits zu berechnen, andererseits zu messen, war ein derzeit noch ungelöstes Problem. Einwandfreie Messungen waren natürlich erst möglich, nachdem auf Grund eines Kirchhoffschen Satzes durch Lummer und Willy Wien der schwarze Körper realisiert worden war, und zwar als ein gleichmäßig geheizter, innen geschwärzter Hohlraum mit einer kleinen Öffnung, durch welche die zu messende Strahlung nach außen dringt. Der Untersuchung dieser schwarzen Strahlung in ihrer Abhängigkeit von der Schwingungszahl und der Temperatur des emittierenden Körpers waren die Arbeiten von Lummer und Pringsheim gewidmet.

Während so die Experimentalforschung ihren Weg ging, war die Theorie nicht müßig geblieben, sondern hatte ihr durch Aufstellung dreier wichtiger Gesetze vorgearbeitet. An erster Stelle hatte Boltzmann mit Hilfe der Elektrodynamik und Thermodynamik das von Stefan schon vorher ausgesprochene Gesetz bewiesen, daß beim schwarzen Körper die Gesamtstrahlung aller Schwingungszahlen zusammen, also die Größe $\int_0^\infty \mathfrak{R}_\nu d\nu$, proportional der vierten Potenz seiner absoluten Temperatur wachse. In weitere Feinheiten drangen die von W. Wien aufgestellten Sätze. Indem Wien sich die schwarze Strahlung in einem Hohlraum mittels eines beweglichen reflektierenden Stempels, wie ein Gas adiabatisch reversibel komprimiert dachte, und auf die reflektierten Wellen das Dopplersche Prinzip anwandte, gelang es ihm, die unbestimmte funktionale Abhängigkeit der Strahlungsintensität \mathfrak{R}_ν von ν und T weitgehend einzuschränken; er erhielt eine Beziehung von der Form:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\nu^3}{c^2} \cdot F\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad [c = \text{Lichtgeschwindigkeit im Vacuum}] \quad (2)$$

wo die Bestimmung der Funktion F noch offen blieb. Aus diesem „Wienschen Verschiebungsgesetz“ ergeben sich 2 Folgerungen:

Diejenige Schwingungszahl ν_{\max} , für die \mathfrak{R}_ν (als Funktion von ν aufgetragen) sein Maximum \mathfrak{R}_{\max} besitzt, verschiebt sich mit wachsender Temperatur, proportional T nach höheren Werten; \mathfrak{R}_{\max} selbst wächst der 3. Potenz der Temperatur proportional. Die endgültige Aufstellung des Strahlungsgesetzes erforderte also jetzt nur noch die Ermittlung der unbekanntenen Funktion F . Aber dies war eben auch der Kernpunkt der ganzen Frage und der schwierigste Teil

¹⁾ \mathfrak{R}_ν ist folgendermaßen definiert: Die Oberflächeneinheit des schwarzen Körpers entsendet in der Zeiteinheit nach einer Seite die Energiemenge $2\pi\mathfrak{R}_\nu d\nu$ unpolarisierter Strahlung vom Schwingungszahlenintervall $d\nu$.

des Problems. Auch hier hat *Wien* den ersten erfolgreichen Vorstoß unternommen. Auf Grund nicht ganz einwandfreier Berechnungen gelangte er, in Anlehnung an das *Maxwellsche* Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, zu einem Strahlungsgesetz von folgender Form:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{a \nu^3}{c^2} \cdot e^{-\frac{\beta \nu}{T}} \quad [\alpha \text{ und } \beta \text{ sind 2 Konstanten}]. \quad (3)$$

Wie stellte sich nun die Erfahrung zu diesen theoretischen Ergebnissen? Während das *Stefan-Boltzmannsche* Gesetz und das *Wiensche* Verschiebungsgesetz durch die Beobachtungen von *Lummer* und *Pringsheim* weitgehend bestätigt wurden, fanden die beiden Forscher das *Wiensche* Strahlungsgesetz nur für hohe Schwingungszahlen (kleine Wellenlängen) erfüllt, konstatierten dagegen systematische Abweichungen für kleine Schwingungszahlen (lange Wellen). An der Realität dieser Abweichungen hielten sie mit hartnäckiger Konsequenz fest, trotzdem von gewichtiger Seite Einspruch erhoben wurde. Während nämlich *Paschen* durch seine Arbeiten die Allgemeingültigkeit der *Wienschen* Formel bewiesen zu haben glaubte, war auch *Planck* in seiner ausführlichen Theorie der irreversiblen Strahlungsvorgänge auf strengem Wege als *Wien* zur *Wienschen* Strahlungsformel gelangt. Ausgehend von dem *Kirchhoffschen* Satz, daß in einem gleichmäßig geheizten Hohlraum bei Anwesenheit beliebiger emittierender und absorbierender Substanz sich der schwarze Strahlungszustand herstellt, wählte *Planck* als Modell einer solchen Substanz ein System linearer, elektromagnetischer Oszillatoren und untersuchte das Strahlungsgleichgewicht, das sich zwischen ihnen und der Hohlraumstrahlung einstellt. Dabei ging er in zwei Schritten vor: Einerseits gewann er aus der Elektrodynamik eine Beziehung zwischen der Strahlungsintensität \mathfrak{R}_ν und der mittleren Energie U eines Oszillators von der Eigenschwingungszahl ν :

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} \cdot U; \quad \dots \dots \dots (4)$$

andererseits bestimmte er — in allerdings nicht eindeutiger Weise — auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik U als Funktion von ν und T . Die Kombination beider Schritte lieferte das *Wiensche* Gesetz.

Aber *Lummer* und *Pringsheim* gaben nicht nach! In einer erneuten Untersuchung im Jahre 1900 zeigten sie, daß im Gebiet der langen Wellen die *Wiensche* Formel unzweifelhaft die Beobachtungen nicht darstellte. Da entschloß sich *Planck*, in einer bedeutsamen Arbeit, die man als die Schöpfung der Quantenhypothese ansehen muß, seine Ableitung des Strahlungsgesetzes zu modifizieren, und zwar den nicht eindeutigen Ausdruck für die mittlere Oszillatorenergie U (als Funktion von ν und T) abzuändern. Er ging dabei in folgender Weise vor: Die ganze, dem Oszillatorensystem zur Verfügung stehende Ener-

gie wurde in eine diskrete Anzahl endlicher „Energieelemente“ (Energiequanten) ϵ geteilt, und diese nach dem Zufall auf die einzelnen Oszillatoren verteilt. So konnte mittels bekannter kombinatorischer Formeln die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Verteilung, und daraus nach einem von *Boltzmann* aufgestellten Satz die Entropie des Oszillatorsystems berechnet werden. Die Heranziehung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, der ja zwischen Entropie und Energie eine Beziehung herstellt, ergab für die mittlere Energie eines Oszillators den Wert

$$U = \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1} \quad [k \text{ ist eine Konstante}]. \quad (5)$$

Dabei mußte — und das ist ein wesentlicher Punkt der Theorie — das Energieelement selbst, wenn man mit dem *Wienschen* Verschiebungsgesetz in Einklang bleiben wollte, der Schwingungszahl proportional gesetzt werden, d. h. es mußte

$$\epsilon = h \nu \quad [h \text{ ist eine Konstante}]. \quad (6)$$

sein. So folgte aus (4), (5) und (6) als Endresultat die berühmte *Plancksche* Strahlungsformel:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{h \nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \nu}{kT}} - 1} \quad (7)$$

die noch im selben und im darauffolgenden Jahre (1900 und 1901) durch Messungen von *Rubens* und *Kurlbaum* einerseits, von *Paschen* andererseits aufs beste bestätigt wurde. Auch die späteren zur Prüfung dieser Formel angestellten Untersuchungen, besonders die exakten Messungen, die in den letzten Jahren in der Reichsanstalt ausgeführt worden sind, haben die Gültigkeit des *Planckschen* Gesetzes dargetan.

Doch mit der Aufstellung der Strahlungsformel waren die Erfolge der neuen *Planckschen* Theorie nicht erschöpft, vielmehr offenbarten sich sogleich bedeutsame Beziehungen dieser Theorie zu anderen Gebieten. Es zeigte sich nämlich, daß die in der Strahlungsformel auftretende und meßbare Größe k gleich ist dem Quotienten der absoluten Gaskonstanten R durch die *Avogadrosche* Zahl N (Zahl der Moleküle in einem Grammmolekül)

$$k = \frac{R}{N} \quad \dots \dots \dots (8)$$

Da der Wert von R aus der Zustandsgleichung idealer Gase bekannt war, konnte aus den Strahlungsmessungen somit N , und unter Benutzung der *Coulombschen* Zahl (Ladung, die mit einem einwertigen Gramm-Ion wandert) sogar die Ladung des Elektrons e berechnet werden. Dabei ergab sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden berechneten Werten.

II. Das Versagen der klassischen Statistik.

Hatten diese großen Erfolge das Vertrauen zur *Planckschen* Theorie gerechtfertigt, so er-

kannte man auch bald — worauf *Planck* schon in seinen ersten Arbeiten mit Nachdruck hinwies —, daß der Kernpunkt der Theorie eben in der Quantenhypothese bestand, d. h. in der neuartigen und befremdlichen Vorstellung, daß die Energie der Oszillatoren mit der Eigenschwingungszahl ν keine stetig veränderliche Größe, sondern stets ein ganzzahliges Vielfaches des Energieelements $\epsilon = h\nu$ ist. Die Erkenntnis von der Notwendigkeit dieser Hypothese hat sich im Laufe der Jahre immer mehr durchgerungen und befestigt, und zwar wesentlich auf dem Wege des indirekten Beweises; dadurch nämlich, daß alle Versuche, mit der klassischen Theorie durchzukommen, folgerichtig zu einem falschen Strahlungsgesetz führten. Indem nämlich *Planck* das Strahlungsproblem zu einem Wahrscheinlichkeitsproblem erhoben hatte — es sollte ja eine bestimmte Energie auf die Oszillatoren nach dem Zufall verteilt, und der Mittelwert der Energie eines Oszillators U berechnet werden —, war es möglich geworden, die Methoden der von *Maxwell*, *Boltzmann* und *Gibbs* begründeten statistischen Mechanik in Anwendung zu bringen. Was aber forderte diese? Einer ihrer Hauptsätze ist der Satz von der gleichmäßigen Verteilung der kinetischen Energie, nach dem im statistischen Gleichgewicht bei der absoluten Temperatur T jeder Freiheitsgrad eines noch so komplizierten Systems im Mittel die kinetische Energie $\frac{kT}{2}$ besitzt. Danach mußte der lineare Plancksche Oszillator (ein Freiheitsgrad) die mittlere kinetische Energie $\frac{1}{2} kT$, daher die mittlere Gesamtenergie (kinetische + potentielle)

$$U = kT \dots \dots \dots (9)$$

besitzen. Dieses Ergebnis der klassischen Statistik, mit Formel (4) kombiniert, liefert das von *Rayleigh* und *Jeans* aufgestellte Strahlungsgesetz:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} kT, \dots \dots \dots (10)$$

das als Grenzfall für kleine Werte von $\frac{\nu}{T}$, d. h. für sehr lange Wellen oder sehr hohe Temperaturen, in dem Planckschen Gesetz mitgehalten ist. (Der andere Grenzfall der Planckschen Formel ist das für große Werte von $\frac{\nu}{T}$ gültige Wiensche Strahlungsgesetz [3].) Dieses *Rayleigh-Jeansche* Strahlungsgesetz steht im grellsten Widerspruch zur Erfahrung. Während alle beobachteten Energieverteilungskurven des schwarzen Körpers (d. h. \mathfrak{R}_ν bei festem T als Funktion von ν aufgetragen) ein Maximum aufweisen, steigt die durch (10) gegebene Kurve mit wachsendem ν unbegrenzt an, und liefert daher auch für die Gesamtstrahlung $\int_0^\infty \mathfrak{R}_\nu d\nu$ einen unendlichen Wert.

Von verschiedenster Seite und in verschieden-

ster Weise ist im Laufe der Jahre versucht worden, unter Beibehaltung der klassischen Statistik dem *Rayleighschen* Gesetz zu entgehen. Alles vergeblich! So hat *Jeans* ohne Heranziehung der materiellen Oszillatoren nur die Strahlung in einem Hohlraum betrachtet und die Energie nach dem Gleichverteilungssatz auf die einzelnen Freiheitsgrade der Hohlraumstrahlung (das sind hier die einzelnen Eigenschwingungen) verteilt. So hat *H. A. Lorentz* in einer tiefgehenden Untersuchung die Wärmestrahlung der Metalle abgeleitet, ausgehend von der Vorstellung, daß die freien Leitungselektronen bei ihren Stößen gegen die Metallatome die Strahlung erzeugen, und unter Anwendung des Gleichverteilungssatzes auf die Bewegung der Elektronen. In etwas anderer Weise gingen *Einstein* und *Hopf* vor; sie dachten sich den Planckschen Oszillator fest mit einem Molekül verbunden und dieses Gebilde der Strahlung und den Stößen der anderen Moleküle ausgesetzt. Dann ließ sich das Strahlungsgesetz aus der statistischen Gleichgewichtsbedingung gewinnen, nach der der Impuls, den die Molekülstöße dem Gebilde erteilen, im Durchschnitt ebenso groß ist, wie der Impuls, den die Strahlung dem Oszillator erteilt. Alle die genannten Ableitungen führten immer wieder zur *Rayleighschen* Strahlungsformel. Und endlich hat auf dem *Solvay-Kongreß* 1911 *H. A. Lorentz* in denkbar allgemeinsten Weise gezeigt, daß man mit Notwendigkeit zu diesem falschen Gesetz gelangt, wenn man für die gesamten Erscheinungen (mechanischer und elektromagnetischer Natur), die sich in einem mit Strahlung, Materie und Elektronen erfüllten Hohlraum abspielen, die Gültigkeit der Hamiltonschen Grundgleichungen der Mechanik und des Gleichverteilungssatzes voraussetzt.

III. Die Entwicklung und Verzweigung der Quantentheorie.

So mußte sich, wie gesagt, die Überzeugung befestigen, daß jeder Versuch, das Strahlungsgesetz auf Grund der klassischen Elektrodynamik und Statistik abzuleiten, von vornherein zum Scheitern verurteilt war, und daß man in die Theorie eine unbekannte Unstetigkeit, wie sie die Quantenhypothese fordert, einzuführen gezwungen sei.

Daß man dabei mit bestehenden und bis dahin gut fundierten Theorien in schärfsten Konflikt geriet, war ohne weiteres klar. Sollte nämlich die Energie des Planckschen Oszillators nur ganze Vielfache von $\epsilon = h\nu$ betragen (also nur die Werte $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon$, usw. annehmen können), so mußte, da der Oszillator seine Energie nur durch Absorption und Emission ändert, daraus mit Notwendigkeit geschlossen werden, daß der Oszillator nicht beliebige Energiemengen, sondern eben nur ganze Vielfache von ϵ absorbieren und emittieren kann (Quantenemission und Quantenabsorption). Diese Folgerung schlägt der klassischen Elektrodynamik ins Gesicht; denn nach der

Elektronentheorie emittiert und absorbiert ein elektromagnetischer Oszillator (etwa ein schwingendes Elektron) im Strahlungsfelde durchaus stetig, d. h. in hinreichend kleinen Zeiten beliebig kleine Energiebeträge.

Hier klappte am Eingangstor zu dem neuen Land bereits ein Spalt, der entweder, in Hinsicht auf die Erfolge der klassischen Theorie, durch einen Kompromiß überbrückt werden mußte, oder unter Verzicht auf das Bestehende rücksichtslos erweitert werden konnte. Zu dem letzteren radikalen Schritt fühlte sich *Einstein* gedrängt. Auf Grund sehr origineller Überlegungen stellte er die Hypothese auf, daß die Energiequanten nicht nur, wie *Planck* meinte, bei der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie (Oszillatoren) eine Rolle spielen, sondern daß die Strahlung auch bei ihrer Ausbreitung im Vakuum oder in irgend einem Medium quantenhafte Struktur besitze (Lichtquantenhypothese). Danach sollte also alle Strahlung sich aus unteilbaren „Strahlungsquanten“ zusammensetzen; bei der Ausbreitung vom erregenden Zentrum sollte sich die Energie nicht gleichmäßig in Kugelwellen auf immer größere Räume verteilen, sondern aus einer endlichen Zahl konzentrierter Energiequanten bestehen, die sich wie materielle Gebilde bewegen und nur als Ganzes emittiert und absorbiert werden können. Zu dieser merkwürdigen und mit allen Erfahrungen der Undulationstheorie brechenden Vorstellung glaubte sich *Einstein* durch mehrere, zum gleichen Ziele führende Untersuchungen genötigt. Und zwar durch Berechnung gewisser Schwankungserscheinungen im Strahlungsfeld, Erscheinungen, wie sie uns aus der Statistik, besonders der kinetischen Gastheorie geläufig sind. Es ist ja bekannt, daß in einem Gase, das n Moleküle im Volumen v_0 enthält, die räumliche Verteilungsdichte dieser Moleküle keineswegs gleichmäßig ist, sondern infolge der Bewegung der Moleküle Schwankungen unterliegt. Ja, es können unter Umständen so extreme Fälle eintreten, daß z. B. alle Moleküle in einem Augenblick in einem Teilvolumen $v (< v_0)$ versammelt sind. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist

$$w = \left(\frac{v}{v_0}\right)^n$$

Ganz analogen Schwankungen unterliegt nun auch die räumliche Energiedichte der Strahlung, die in einem Volumen v_0 eingeschlossen ist. Ist E die Gesamtenergie der monochromatisch gedachten Strahlung, und ist die Schwingungszahl ν dieser Strahlung so groß (oder ihre Temperatur so niedrig), daß das Wiensche Strahlungsgesetz für sie gilt, so wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die gesamte Strahlung sich in dem Teilvolumen $v (< v_0)$ befindet, nach *Einstein*

$$w = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{E}{h\nu}}$$

Daraus ist zu schließen, daß sich die Strahlung im Gültigkeitsbereich des Wienschen Gesetzes

statistisch so verhält, als bestände sie aus $n = \frac{E}{h\nu}$ von einander unabhängigen Energiekomplexen von der Größe $h\nu$. Zu demselben Schluß führt auch eine andere von *Einstein* herrührende Betrachtung, welche die Impulsschwankungen ins Auge faßt, die eine freibewegliche reflektierende Platte im Felde der schwarzen Strahlung infolge der Unregelmäßigkeiten des Strahlungsdruckes erleidet; ist die Platte außerdem noch den unregelmäßigen Stößen von Gasmolekülen ausgesetzt (vollführt also eine Brownsche Bewegung), so muß zwischen den Impulsen, die die Moleküle einerseits, die Strahlung andererseits auf die Platte übertragen, Gleichgewicht bestehen. Legt man nun das Plancksche Gesetz für die Strahlung zugrunde, so folgt für die von der Strahlung herrührenden Impulsschwankungen ein zweigliedriger Ausdruck, in welchem nur das eine Glied sich vom Standpunkt der klassischen Undulationstheorie aus berechnen läßt; das zweite Glied aber, das bei geringer Strahlungsdichte (d. h. bei hohen Schwingungszahlen oder tiefen Temperaturen) das erste an Größe weit übertrifft, wird verständlich, wenn man sich die Strahlung aus unteilbaren Quanten zusammengesetzt denkt, also die Lichtquantenhypothese einführt.

So seltsam diese Hypothese auch anmutet, so war doch nicht zu verkennen, daß sie imstande war, eine große Reihe von Erscheinungen einfach und zwanglos zu erklären, denen die Undulationstheorie ziemlich ratlos gegenüberstand. Ein sehr drastisches Beispiel dafür sind die von *Lenard* und seinen Schülern erforschten Gesetze der Phosphoreszenz, speziell die Stokessche Regel. Ist nämlich ν_p die Schwingungszahl des emittierten Phosphoreszenzlichtes, ν_e die Schwingungszahl des phosphoreszenz-erregenden Lichtes, so verwandelt sich nach *Einsteins* Vorstellung je ein Quantum $h\nu_e$ des erregenden Lichtes in je ein Quantum $h\nu_p$ des Phosphoreszenzlichtes. Daher muß nach dem Energieprinzip $h\nu_e \geq h\nu_p$ oder $\nu_e \geq \nu_p$ sein. Das aber ist die Stokessche Regel.

Ganz ähnlich lassen sich auch die Fluoreszenz-erscheinungen im Gebiete der Röntgenstrahlen und im Sichtbaren mit Hilfe der Lichtquantenhypothese deuten. Die Messungen von *Barkla*, *Wagner* und *de Broglie* zeigten, daß auch bei der Erregung der sekundären „charakteristischen Röntgenstrahlung“ durch primäre Röntgenstrahlen die Stokessche Regel gilt; so erstreckt sich zum Beispiel das zur Erregung der *K*-Serie dienende Gebiet von Schwingungszahlen (das „Erregungsgebiet der *K*-Serie“), von einer scharf definierten Grenze ν_K (der sogenannten Absorptionsbandkante) an, nach höheren Schwingungszahlen hin, wobei ν_K etwas größer ist, als die härteste bekannte Linie (γ) der *K*-Serie.

Es ist ferner von besonderem Interesse, daß nicht unter allen Umständen Lichtquanten sich wieder in Lichtquanten verwandeln. Vielmehr kann auch aus kinetischer Energie (etwa Elek-

tronenstoß) bei der Umwandlung eines Elementarprozesses ein Lichtquant entstehen. Soll also etwa die charakteristische *K*-Serie eines bestimmten Elementes durch den Aufprall von Kathodenstrahlen auf die, aus dem betreffenden Element verfertigte Antikathode erzeugt werden, so muß die kinetische Energie *E* eines aufprallenden Elektrons einen kritischen Wert E_K überschreiten. Denkt man sich nämlich *E* in ein Lichtquantum $h\nu_0$ verwandelt, so muß ν_0 dem „Erregungsgebiet der *K*-Serie“ angehören, also $\nu_0 \geq \nu_K$ sein (wo ν_K die Schwingungszahl der Absorptionsbandkante ist), daher $E \geq h\nu_K (= E_K)$. Diese Beziehung hat sich nach Messungen von *Wagner* und *Webster* auch quantitativ gut bestätigt.

Auch im Sichtbaren und den unmittelbar angrenzenden Spektralgebieten treffen wir auf ähnliche Erscheinungen. So zeigten *Franck* und *Hertz*, daß man durch den Stoß von Elektronen, deren kinetische Energie einen kritischen Wert E_0 übersteigt, eine bestimmte charakteristische Fluoreszenzlinie des Quecksilbers von der Schwingungszahl $\nu_0 = 1,183 \cdot 10^{15}$ erregen kann. Dabei fanden sie die Beziehung $E_0 = h\nu_0$ mit großer Genauigkeit erfüllt.

Es ist nun bemerkenswert, daß auch der entsprechende umgekehrte Vorgang uns in der Natur entgegentritt: Nämlich die Verwandlung eines Lichtquantums in kinetische Energie abgesperrter Elektronen. Zu diesem Tatsachenkomplex gehören z. B. die photoelektrischen Erscheinungen, d. h. die Loslösung von Elektronen (etwa aus Metallen) durch die Einwirkung des Lichtes. Denkt man sich mit *Einstein* je ein Lichtquantum $h\nu$ in kinetische Energie eines abgesperrten Elektrons verwandelt, so muß für die Anfangsgeschwindigkeit *v* der emittierten Elektronen (Masse *m*) die Beziehung gelten:

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - P \dots \dots \dots (11)$$

wo *P* die Arbeit ist, die das Elektron noch zu leisten hat, um von der Stelle seiner Loslösung aus bis zum Verlassen der Körperoberfläche zu fliegen. Es ergibt sich also für die Energien der emittierten Elektronen ein linearer Anstieg mit der Schwingungszahl des auslösenden Lichtes, ein Gesetz, das nach jüngsten Messungen *Millikans* so exakt erfüllt ist, daß man darauf eine Bestimmung von *h* gründen kann.

Noch in einer größeren Reihe anderer Fälle, die hier nur kurz gestreift seien, hat sich die Lichtquantenhypothese, besonders in den Händen von *Stark* und *Einstein*, als Erklärungsmöglichkeit bewährt. So läßt sie z. B., bei dem Phänomen der Gasionisierung durch ultraviolettes Licht oder Röntgenstrahlen, die relativ äußerst geringe Zahl ionisierter Gasmoleküle verständlich erscheinen, so ist sie ferner von *Einstein* mit Erfolg auf die von *Warburg* eingehend studierten photochemischen Reaktionen angewandt worden, und *Stark* hat auf ihrer Basis die Kanten der

Bandenspektren und den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen gedeutet.

Bei allen diesen Erfolgen der Lichtquantenhypothese darf man indessen nicht außer Acht lassen, daß diese radikale Auffassung — in ihrer bestehenden Form zum mindesten — mit der klassischen Undulationstheorie nur schwer in Einklang zu bringen ist. Da aber andererseits die Interferenz- und Beugungserscheinungen in allen ihren beobachtbaren Feinheiten durch die Wellentheorie aufs beste wiedergegeben werden, so war es verständlich, daß nur wenig Forscher sich zu dem Opfer entschließen konnten, eine Modifikation oder gar ein Aufgeben der bewährten Vorstellungen von der Lichtausbreitung gut zu heißen. Diesen vorsichtigeren und zurückhaltenderen Standpunkt vertrat *Planck* (und vertritt ihn noch heute), indem er das Quantenhafte in die Materie (den Oszillator) verlegt wissen wollte, dagegen für die Lichtausbreitung im Raum die Lehren der klassischen Wellentheorie zu erhalten strebte. Jedoch stellten sich der weiteren Durchführung schon seiner ersten Quantenhypothese (quantenhafte Emission und quantenhafte Absorption) ernste Hindernisse in den Weg. *H. A. Lorentz* wies nämlich mit Recht darauf hin, daß die Vorstellung der Quantenabsorption zu Schwierigkeiten führe, indem er zeigte, daß die Zeit, die ein Oszillator zur Absorption eines Energiequantums benötige, unwahrscheinlich groß ausfalle, wenn das äußere Strahlungsfeld hinreichend schwach sei. Auch könne man ja dann die Strahlung willkürlich abbrechen, bevor der Oszillator ein volles Quantum verschluckt habe. Durch diese Einwände veranlaßt, entschloß sich *Planck*, die Quantenhypothese in folgender Weise zu modifizieren: *Die Absorption verläuft stetig, nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik; die Energie der Oszillatoren ist daher stetig veränderlich; quantenhaft und unstetig dagegen ist die Emission, und zwar kann der Oszillator nur dann emittieren, wenn seine Energie gerade ein ganzes Vielfaches von $\epsilon = h\nu$ ist; ob er dann emittiert oder nicht, wird durch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz geregelt, wenn er aber emittiert, so verliert er stets seine ganze momentane Energie, emittiert also Quanten.* Zwischen zwei Emissionen füllt sich sein Energieinhalt durch Absorption stetig und proportional der Zeit auf. Nach dieser zweiten Theorie *Plancks*, die man die „Theorie der Quantenemission“ nennt, ist die mittlere Energie *U* des linearen Oszillators um $\frac{\epsilon}{2}$ größer als in der ersten Theorie. Während also dort die mittlere Energie der Oszillatoren am absoluten Nullpunkt gleich Null war [siehe Gl. (5)], wird sie hier in der neuen Theorie gleich $\frac{\epsilon}{2}$; die Oszillatoren behalten also beim Nullpunkt im Mittel eine „Nullpunktsenergie“ von der Größe $\frac{h\nu}{2}$ (indem sie nämlich für $T=0$ alle möglichen

Energien zwischen 0 und $h\nu$ annehmen). Trotzdem führt auch diese Theorie, durch eine entsprechende Abänderung der Beziehung (4), zum Planckschen Strahlungsgesetz.

Im Laufe der Jahre hat *Planck* noch mehrfach versucht, auch diese 2. Theorie umzugestalten; z. B. hat er vorübergehend auch die Emission als stetig angenommen und das quantenhafte Element in die Anregung der Oszillatoren durch Molekül- oder Elektronenstöße verlegt; er ist aber im wesentlichen immer wieder zu der zweiten Form seiner Theorie (stetige Absorption, Quantenemission) zurückgekehrt.

In mehr als einer Richtung hat diese Theorie weitere Kreise gezogen. Das Auftreten der mittleren Nullpunktsenergie, das dieser 2. Planckschen Theorie eigentümlich ist, wurde zur Anregung für eine Reihe von Arbeiten, in denen man, über *Planck* hinausgehend, die Existenz einer wahren (nicht mittleren), für alle Oszillatoren gleichen Nullpunktsenergie forderte. Auf dieser Basis haben *Einstein* und *Stern* eine Ableitung des Planckschen Gesetzes gegeben, die alle Unstetigkeiten vermeidet, bis auf die Existenz eben dieser wahren Nullpunktsenergie von der Größe $h\nu$. Noch radikaler ging im Jahr 1916 *Nernst* vor, indem er die Existenz einer auch beim Nullpunkt vorhandenen, von der Wärmestrahlung unabhängigen „Nullpunktsstrahlung“ postulierte, die den ganzen Raum erfüllt, und mit der sich die Oszillatoren (und alle Elementargebilde) durch Aufnahme der Nullpunktsenergie ins Gleichgewicht setzen. Man mag diesen Anschauungen mehr oder weniger skeptisch gegenüberstehen, so sprechen doch ohne Zweifel eine Reihe von Erscheinungen für die Vorstellung, daß beim absoluten Nullpunkt nicht alle Bewegung erloschen ist. Man denke nur an die Tatsache, daß nach *Einstein* und *de Haas* der Para- und Ferro-Magnetismus von kreisenden Elektronen erzeugt wird, und daß dieser Magnetismus bis zu tiefsten erreichbaren Temperaturen bestehen bleibt.

Aber noch in einer anderen Richtung hat die Plancksche Theorie anregend gewirkt, durch eine Formulierung, die ihr *Planck* auf dem Solvay-Kongreß (1911) gab. Hier hat nämlich *Planck* zum ersten Mal den Gedanken ausgesprochen, daß das Auftreten der Energiequanten nur etwas sekundäres sei, nur die Konsequenz eines tiefer liegenden und allgemeineren Gesetzes. Dieses Gesetz, das man als den Vorläufer der jüngsten Entwicklungen der Quantenlehre anzusehen hat, läßt sich folgendermaßen formulieren: Man denke sich den Zustand des Oszillators (etwa eines linear schwingenden Elektrons) nach dem Vorgange von *Gibbs* durch seine Elongation q aus der Ruhelage und seinen Impuls p definiert und in einer q, p -Ebene (der Zustands- oder Phasenebene) dargestellt. Jeder Punkt der q, p -Ebene entspricht dann einem bestimmten Zustand des Oszillators. Dann wird gefordert, daß nicht alle Punkte dieser Zustandsebene einander gleich-

wertig sind. Vielmehr gibt es gewisse Zustände des Oszillators, die durch eine Besonderheit ausgezeichnet sind. Die diesen Zuständen entsprechenden Punkte in der Zustandsebene liegen auf einer Reihe diskreter, einander umschließender Kurven (im Falle des linearen Oszillators sind es konzentrische Ellipsen), welche die Zustandsebene in lauter Ringgebiete von der Größe h teilen. Berechnet man nun die Energie eines Oszillators, von der Schwingungszahl ν in einem solchen ausgezeichneten Zustand, so findet man ein ganzes Vielfaches von $h\nu$. Diese ausgezeichneten Zustände (in der Phasenebene dargestellt durch die Punkte der diskreten Ellipsen) sind also nach *Plancks* erster Theorie die allein möglichen Zustände des Oszillators. Nach seiner 2. Fassung sind es diejenigen Zustände, in denen die Emission erfolgt. Von diesem Standpunkt aus gesehen, sind also die Energiequanten nur eine Folge der Einteilung der Zustandsebene. Mathematisch läßt sich diese Struktur der Phasenebene durch die Forderung aussprechen, daß die n te ausgezeichnete Kurve einen Flächeninhalt von der Größe nh umschließt.

$$\iint dq dp = \int p dq = nh. \dots (12)$$

An diese, für Systeme von einem Freiheitsgrad aufgestellte Fassung, die man die Plancksche Theorie des Wirkungsquantums¹⁾ nennt, hat sich, wie wir sehen werden, die moderne Erweiterung der Quantentheorie für mehrere Freiheitsgrade angeschlossen. Auch ein von *Sommerfeld* beschrittener und weiter ausgebauter Weg nimmt hier seinen Ursprung. Ausgehend von der Tatsache, daß die Plancksche Konstante h die Dimension einer Wirkung (Energie · Zeit) besitzt, stellte *Sommerfeld* die Hypothese auf, daß für jeden reinen Molekularprozeß — etwa die Ablösung eines Elektrons beim Photoeffekt, oder die Bremsung eines Elektrons in der Antikathode bei der Erzeugung von Röntgenstrahlen — die aus dem Hamiltonschen Prinzip her bekannte Wirkungsgröße $\int_0^{\tau} (L - V) dt$ den Wert $\frac{h}{2\pi}$ annimmt.

Dabei sind L und V kinetische und potentielle Energie des Elektrons, τ ist die Dauer des Molekularprozesses, also etwa die Zeit, die bis zur Ablösung des Elektrons aus dem Atomverband beim Photoeffekt verstreicht, oder die Bremszeit des Elektrons in der Antikathode. Diese Formulierung der Quantenhypothese ist ein Ausdruck der Tatsache, daß große Energiemengen in kurzer, kleine Energiemengen erst in langer Zeit, von den Molekülen aufgenommen oder abgegeben werden, so daß im wesentlichen das Produkt aus der Energie und der Zeit des Energieaustausches konstant ist. In der Tat werden zum Beispiel schnelle Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Materie in kürzerer Zeit gebremst, und erzeugen daher härtere Röntgenstrahlen, als langsame Ka-

¹⁾ h hat nämlich die Dimension einer „Wirkung“.

thodenstrahlen. *Sommerfeld* hat seine Theorie mit Erfolg auf den Mechanismus der Erzeugung von Röntgen- und γ -Strahlen angewandt, *Sommerfeld* und *Debye* haben auf derselben Grundlage eine Theorie des Photoeffektes ausgearbeitet, die, wie die Lichtquantenhypothese, in Übereinstimmung mit der Erfahrung ebenfalls zum Einsteinschen Gesetz (11) führte.

IV. Das Übergreifen der Quantenlehre auf die Molekulartheorie der festen Körper.

Es ist für die Konsolidierung der Lehre von den Quanten ein besonders glücklicher Umstand gewesen, daß das Versagen der klassischen Statistik nicht auf die Strahlungstheorie beschränkt blieb, sondern, wie sich zeigen sollte, auch auf die Molekulartheorie der festen Körper übergriff. So erwuchs von einem ganz fremden Gebiet her der Quantenhypothese eine starke Stütze, nämlich vom Gebiete der *Atomwärmen*. Die Atomwärme (bei mehratomigen Körpern Molekularwärme) eines Stoffes ist bekanntlich seine spezifische Wärme, multipliziert mit seinem Atomgewicht (bzw. Molekulargewicht), oder anders ausgedrückt: es ist diejenige Wärme, die man einem Grammatom (bzw. einem Grammolekül) des Stoffes zuführen muß, um seine Temperatur um einen Grad zu steigern. Nach unseren heutigen Vorstellungen ist der Wärmeinhalt eines einatomigen festen Körpers, etwa eines Kristalls, nichts anderes als die Schwingungsenergie seiner gitterartig angeordneten Atome um ihre Gleichgewichtslagen. Wendet man auf diese Schwingungen die klassische Statistik an, speziell den Satz von der gleichmäßigen Verteilung der kinetischen Energie, so gelangt man zu folgendem Schluß: Die mittlere kinetische Energie eines räumlich (d. h. mit 3 Freiheitsgraden) schwingenden Atoms ist $3 \cdot \frac{kT}{2}$, ebenso groß ist seine mittlere potentielle Energie, seine mittlere Gesamtenergie also $= 3kT$. Betrachten wir ein Grammatom des Körpers, also ein System von N Atomen (N ist die Avogadro'sche Zahl), so folgt für die Energie des Körpers (d. h. für seinen Wärmeinhalt)

$$E = 3kT \cdot N = 3RT \quad (\text{siehe Gl. 8}).$$

Daher wird die Atomwärme des Körpers (bei konstantem Volumen)

$$C_v = \frac{dE}{dT} = 3R = 5,94 \text{ cal.}$$

Dies ist das Gesetz von *Dulong* und *Petit*, nach dem also die Atomwärme der einatomigen festen Körper den von der Temperatur unabhängigen Wert 5,94 cal. besitzt. Diesem Gesetz gehorchen nun in der Tat viele Körper mehr oder weniger genau. Dagegen waren schon lange Körper bekannt, die sich der Regel durchaus nicht fügten, und besonders bei tiefen Temperaturen systematische Abweichungen aufwiesen. So hatte schon im Jahre 1875 *F. H. Weber* gefunden, daß die Atomwärme des Diamants bei -50° ungefähr

0,76 cal. beträgt. Diesen niedrigen Werten der Atomwärmen stand die klassische Statistik ratlos gegenüber. *Einstein* war es, der zuerst erkannte, daß auch hier die Plancksche Quantentheorie berufen war, den Knoten zu lösen. Genau ebenso wie in der Strahlungstheorie mußte auch im Gebiet der Atomwärmen der Weg der klassischen Statistik bei einem falschen Gesetz münden. Daher mußte der Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung auch hier fallen, und der Ausdruck $3kT$ für die mittlere Energie des schwingenden Atoms durch den entsprechenden quantentheoretischen Wert (siehe (5) und (6))

$$\frac{3h\nu}{e^{kT} - 1} \quad (\nu \text{ ist die Schwingungszahl des Atoms})$$

ersetzt werden. Der Faktor 3 rührt daher, daß, im Gegensatz zum linearen Planckschen Oszillator mit *einem* Freiheitsgrade, das schwingende Atom *drei* Freiheitsgrade besitzt. Multipliziert man diesen Ausdruck mit N und differenziert nach T , so folgt für die Atomwärme die Einsteinsche Formel:

$$C_v = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad \text{wo } x = \frac{h\nu}{kT}.$$

Danach ist also die Atomwärme der einatomigen festen Körper keine von der Temperatur unabhängige Konstante — wie es das Dulong-Petitsche

Gesetz verlangt — sondern eine Funktion von $\frac{\nu}{T}$, also bei einem bestimmten Körper (festes ν) eine Funktion der Temperatur. Ihr Verlauf ist derart, daß für $T = 0$ die Atomwärme selbst $= 0$ ist, und dann mit wachsender Temperatur allmählich ansteigt, um sich für hohe Temperaturen dem Wert $3R$ zu nähern. Das Dulong-Petitsche Gesetz ist also ein Grenzgesetz, das nur für kleine

Werte von $\frac{\nu}{T}$ (langsame Schwingungen oder hohe Temperaturen) erfüllt ist, genau wie das Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz. Die Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz machen sich daher beim Übergang nach tieferen Temperaturen um so eher geltend, je höher die Schwingungszahl der Atome ist. Diese Schwingungszahl ν — die einzige unbekannteste Größe in der Einsteinschen Formel — läßt sich auf mehreren unabhängigen und sehr bemerkenswerten Wegen berechnen. Einen Zusammenhang des ν mit den elastischen Eigenschaften der Körper konstatierte schon *Einstein*; eine weitere Beziehung, die ν mit thermischen Daten, nämlich der Schmelztemperatur verknüpft, fand *F. A. Lindemann* durch Ausarbeitung der Vorstellung, daß die Schwingungsamplitude der Atome beim Schmelzpunkt die Größenordnung der Atomabstände erreicht. Eine dritte Methode endlich zur Berechnung von ν beruht auf der bedeutsamen von *Nernst* ausgesprochenen Tatsache, daß es bei vielen mehratomigen Salzen die ultraroten Schwingungen der entgegengesetzt geladenen Atome gegen-

einander sind, die auch in der Theorie der Atomwärmen eine Rolle spielen. Diese Schwingungen machen sich bekanntlich optisch durch ein hohes Reflektionsvermögen des Körpers für Wellen von der Schwingungszahl ν bemerkbar (Reststrahlen von *Rubens* und Mitarbeitern).

Um die Einsteinsche Formel, speziell den Abfall der Atomwärmen nach tiefen Temperaturen hin zu prüfen, unternahm *Nernst* in Gemeinschaft mit seinen Schülern ausgedehnte Untersuchungen, die ihm um so näher lagen, als er zu ähnlichen Betrachtungen auf Grund seines Wärmesatzes geführt worden war. Die Experimente ergaben eine qualitativ sehr bemerkenswerte Übereinstimmung der gemessenen Werte mit der Einsteinschen Formel; in quantitativer Hinsicht jedoch zeigten sich Diskrepanzen, indem der Abfall der beobachteten Atomwärmen viel langsamer vor sich ging, als der der berechneten. Diesen Abweichungen trugen *Nernst* und *Lindemann* durch Aufstellung einer empirischen Formel Rechnung. Indessen mußte es bald klar werden, woher diese Abweichungen rührten, und nach welcher Richtung hin die Einsteinsche Formel verbesserungsbedürftig war. *Einstein* hatte der Einfachheit halber von vornherein mit einer einzigen Schwingungszahl ν der Atome gerechnet, gleichsam als wären alle Atome voneinander unabhängig. In Wirklichkeit aber ist der feste Körper, etwa ein Kristall, aus einem Raumgitter regelmäßig angeordneter Atome aufgebaut. In einem solchen komplizierten mechanischen System aber schwingen die Atome nicht voneinander unabhängig mit bestimmter Schwingungszahl ν . Vielmehr haben wir hier ein Gebilde vor uns, das, im Eindimensionalen, etwa einer schwingenden Saite vergleichbar ist, und daher, entsprechend dem Grundton und den Obertönen der Saite, ein ganzes Spektrum von Eigenschwingungen besitzt. Hat der Körper N -Atome, so besitzt er im allgemeinen $3N$ -Eigenschwingungen, von denen die langsamsten Schallschwingungen sind, während die schnellsten ins ultrarote Gebiet fallen. Berechnet man nun die Zahl der Eigenschwingungen, deren Schwingungszahlen in ein schmales Intervall ($\nu \dots \nu + d\nu$) fallen, erteilt jeder solchen Eigenschwingung den quantentheoretischen Energiewert (5) und summiert (oder integriert) über alle vorkommenden Schwingungszahlen, so erhält man den Wärmeinhalt des Körpers und daraus durch Differenzieren nach T die Atomwärme. In diesem Sinne ist von 2 verschiedenen Seiten die Theorie ausgebaut worden, einerseits von *Born* und *Kármán*, die den endlichen Kristall durch einen unendlichen ersetzten, andererseits durch *Debye*, der den Körper durch ein elastisches Kontinuum approximierte. Beide Theorien sind mit den Ergebnissen der Messungen in gutem Einvernehmen.

Im Anschluß an diesen Vorstellungskreis, vor allem an die *Debyesche* Theorie, ist von mehreren Forschern, hauptsächlich von *Grüneisen*, *Nernst*

und *Debye*, eine Theorie des festen Körpers ausgearbeitet worden, gleichsam mit dem Ziel, der kinetischen Gastheorie eine kinetische Theorie des festen Zustandes an die Seite zu stellen. Besondere Schwierigkeiten bereiten dabei die Probleme der Wärmeleitung und der Elektrizitätsleitung. Was die Wärmeleitung anlangt, so hat *Debye* in einem Wolfskehlvortrag in Göttingen 1913 jedenfalls einen ersten vielversprechenden Vorstoß unternommen, um die von *Eucken* beobachteten hohen Wärmeleitfähigkeiten der Kristalle bei tiefen Temperaturen zu erklären. Dabei machte er mit Erfolg von der Vorstellung Gebrauch, daß die Kräfte, die die verschobenen Atome des Körpers in ihre Gleichgewichtslage zurückziehen, nicht nur von den ersten Potenzen der Verschiebungen abhängen, sondern auch von höheren, d. h. er erweiterte das allgemeine *Hookesche Gesetz*, eine Hypothese, die er als notwendig erkannt hatte, um die Wärmeausdehnung der Körper zu verstehen.

Auch in die Theorie der Elektrizitätsleitung in Metallen hat die Quantenvorstellung Eingang gefunden (*Nernst*, *Lindemann*, *W. Wien*, *Hersfeld* u. a.). Die Hauptschwierigkeit, welche die so außerordentlich erfolgreichen Elektronentheorien der Elektrizitätsleitung von *Drude* und *Riecke* mit sich bringen, ist die Tatsache, daß nach ihnen die freien Leitungselektronen am Wärmeleichgewicht teilnehmen und daher nach dem Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung einen beträchtlichen Beitrag zum Wärmeinhalt des Metalls und seiner spezifischen Wärme liefern müßten. Um dieser Erhöhung der spezifischen Wärme der Metalle durch die Anwesenheit der Leitungselektronen — die nie beobachtet worden ist — zu entgehen, müßte man die Zahl der Leitungselektronen so klein annehmen, daß dann die beobachteten Leitfähigkeiten nicht verständlich wären. Auch den Verlauf des von *Kamerlingh-Onnes* gemessenen Abfalls des Widerstandes nach tiefen Temperaturen gibt die klassische Theorie nicht richtig wieder. Die Einführung der Quantenhypothese hat auch hier Abhilfe geschaffen. Insbesondere sind *Lindemann* und *Wien* in der Weise vorgegangen, daß sie die Wirkungssphäre der schwingenden Atome, die ja für die Zahl der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen maßgebend ist, in Zusammenhang brachten mit der Schwingungsamplitude der Atome und für letztere den quantentheoretischen Wert benutzten. Jedoch ist auch hier noch nicht das letzte Worte gesprochen.

V. Das Eindringen der Quanten in die Gastheorie.

Während so die Molekulartheorie des festen Zustandes sich auf der Quantengrundlage aufbaute, konnte auch die kinetische Gastheorie nicht lange vor dem Eindringen der neuen Vorstellungen bewahrt bleiben. Schon früh hatte *Nernst* darauf hingewiesen, daß bei der Rotation

zwei- und mehratomiger Gasmoleküle Quanteneffekte zu erwarten seien, ebenso bei den Schwingungen der Atome in Molekülen. Nehmen wir als Beispiel den zweiatomigen Wasserstoff, dessen Molekül wir uns als starre Hantel denken ($\text{H} \text{---} \text{H}$), so besitzt bekanntlich dies Molekül außer seiner fortschreitenden Bewegung (3 Freiheitsgrade) noch die Möglichkeit, um eine zur Verbindungslinie der Atome senkrechte Achse zu rotieren (2 Freiheitsgrade¹⁾). Nach der klassischen Statistik wäre also seine mittlere Rotationsenergie $2 \cdot \frac{kT}{2} = kT$, also pro Grammolekül $kTN = RT$, der von der Rotation herrührende Anteil der Molekularwärme also $= R = 1,98 \text{ cal.}$, unabhängig von der Temperatur.

In krassem Gegensatz dazu fand *Eucken* experimentell, daß der Rotationsanteil der Molekularwärme des Wasserstoffs nur bei hohen Temperaturen den Wert R besitzt, den die klassische Theorie fordert. Beim Übergang nach tiefen Temperaturen nimmt er dagegen ab, um beim Nullpunkt ganz zu verschwinden, so daß in unmittelbarer Nachbarschaft des absoluten Nullpunkts der Wasserstoff sich wie ein einatomiges Gas verhält. Dieser Abfall des Rotationsanteils der Molekularwärme ist ein Quanteneffekt, ähnlich wie der Abfall der Atomwärme fester Körper. *Einstein* und *Stern* haben ihn zuerst folgendermaßen berechnet: Sind J und ν Trägheitsmoment und Umlaufzahl (pro Sekunde) des Moleküls, so ist seine Rotationsenergie bekanntlich:

$$E_r = \frac{1}{2} J (2\pi\nu)^2 \dots \dots \dots (13)$$

Macht man jetzt die vereinfachende Annahme, daß alle Moleküle mit derselben mittleren Umlaufzahl $\bar{\nu}$ rotieren, so kann man für die entsprechende mittlere Energie \bar{E}_r den quantentheoretischen Wert:

$$\bar{E}_r = \frac{J}{2} (2\pi\bar{\nu})^2 = \frac{h\bar{\nu}}{e^{kT} - 1},$$

oder $= \frac{h\bar{\nu}}{e^{kT} - 1} + \frac{h\bar{\nu}}{2}$ (nach Planck 2. Theorie) . . . (14)

setzen. Aus (14) folgt $\bar{\nu}$ als Funktion von T . durch Einsetzen daher \bar{E}_r als Funktion von T . und durch Differenzieren nach T und Multiplizieren mit N schließlich der gesuchte Rotationsanteil der Molekularwärmen. Dabei zeigte sich, daß nur mit dem aus der zweiten Planckschen Theorie folgenden Ausdruck für \bar{E}_r ein befriedigender Anschluß an *Euckens* Messungen zu ge-

¹⁾ Die Rotation um die Verbindungslinie der Atome selbst kommt für den bei den Zusammenstößen eintretenden Energieaustausch, und daher für die Verteilung der Energie auf die Freiheitsgrade, nicht in Frage, da diese Rotation durch die Zusammenstöße nicht geändert wird.

winnen war, was *Einstein* und *Stern* damals als ein Argument für die Nullpunktsenergie erklärten. Indessen kann diese Theorie nur als orientierender Versuch angesehen werden, der strengeren Anforderungen nicht genügt. Denn die benutzte Plancksche Energieformel gilt nur für Gebilde, deren Schwingungszahl eine konstante, von der Temperatur unabhängige Größe ist; hier dagegen wurde mit einer mittleren, temperaturabhängigen Umlaufzahl $\bar{\nu}$ gearbeitet.

Auf strengerer Grundlage rechnete *Ehrenfest*; dabei mußte er sich allerdings auf Gebilde von einem Freiheitsgrad, d. h. auf Rotation des Moleküls um eine feste Achse, beschränken, da damals eine Erweiterung der Quantenhypothese für mehrere Freiheitsgrade noch nicht vorlag. Er ging direkt von der ersten Formulierung der Quantenhypothese aus, nach der die Energie der linearen Oszillatoren nur ganze Vielfache von $h\nu$ betragen darf, und forderte entsprechend, daß die Rotationsenergie nur ganze Vielfache von $\frac{h\nu}{2}$ beträgt¹⁾, also

$$E_r = \frac{J}{2} (2\pi\nu)^2 = n \frac{h\nu}{2} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (15)$$

daher:

$$\nu_n = \frac{nh}{4\pi^2 J} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (16)$$

Danach können also die Moleküle nur mit einer Reihe diskreter Umlaufzahlen rotieren und entsprechend auch nur eine Reihe diskreter Rotationsenergien annehmen, ganz im Sinne der ersten Planckschen Quantentheorie. Die weitere Durchrechnung ergab indessen für den Rotationsanteil der Molekularwärme eine Kurve, die zwar bei tiefen Temperaturen durch geeignete Wahl der verfügbaren Konstanten J mit den Messungen gut in Einklang zu bringen war, bei höheren Temperaturen jedoch, vor Erreichen des Wertes R , ein Maximum und ein darauffolgendes Minimum aufwies, die den vorliegenden Beobachtungen nicht entsprachen.

Ebenfalls auf Grund der ersten Planckschen Theorie, d. h. der Vorstellung, daß die quantenmäßig ausgezeichneten Umlaufzahlen ν_n die ein-

¹⁾ Der Faktor $\frac{1}{2}$ rührt daher, daß hier nur kinetische Energie, nicht auch potentielle vorhanden ist.

²⁾ Es sei hier noch eine Folgerung von (15) und (16) erwähnt, die bei dem weiteren Ausbau der Quantentheorie eine bedeutsame Rolle gespielt hat. Es ist, bekanntlich das Drehmoment (auch Drehimpuls oder Impulsmoment genannt) des Moleküls: $p = J \cdot 2\pi\nu$; also existieren nach (16) nur die quantenmäßig ausgezeichneten Werte des Impulsmoments

$$p_n = \frac{nh}{2\pi} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (17)$$

Diese Gleichung läßt sich auch direkt aus der Formulierung (12) ableiten. Wählt man nämlich als Koordinate den Drehungswinkel φ , so ist der dazu gehörige Impuls p nichts anderes als der Drehimpuls. Daraus folgt, da p von φ unabhängig ist:

$$\int_0^{2\pi} p d\varphi = 2\pi p = nh \dots \dots \dots (17a)$$

zig möglichen sind, hat in jüngster Zeit *Epstein* im Anschluß an die moderne Weiterentwicklung der Quantentheorie die Rechnung für Gebilde von 2 Freiheitsgraden (freie Achsen) durchgeführt. Dabei bediente er sich eines von *Bohr* und *Debye* vorgeschlagenen Molekülmodells des Wasserstoffs, das sich in der neueren Atomtheorie gut bewährt hat, und das den Vorteil besitzt, in allen seinen Dimensionen genau festgelegt zu sein, so daß die freie Verfügbarkeit des Trägheitsmomentes J hier in Fortfall kommt. Jedoch hat auch diese exakt durchgeführte Theorie bei tiefen Temperaturen keine Übereinstimmung mit den Beobachtungen erzielt.

Weit befriedigendere Resultate ergaben die Untersuchungen von *Holm* (feste Achsen) und *Planck* (freie Achsen), die sich beide auf den Boden der zweiten Planckschen Theorie stellten. Danach sind also die diskreten Werte (16) der Umlaufszahlen nicht die einzig möglichen; vielmehr kann das Molekül mit allen Umlaufszahlen zwischen 0 und ∞ rotieren¹⁾. Auch hier kann man jedoch, wie bei so vielen Problemen der Quantentheorie, sagen, daß die endgültige Lösung noch aussteht.

In sehr interessanter Weise hat *Bjerrum* die Gleichung (16) auf die ultrarote Absorption mehratomiger Gase angewandt. Diese Gase zeigen — besonders nach den Untersuchungen von *Langley*, *Paschen*, *Rubens* und Mitarbeitern, *Burmeister*, *E. von Bahr* — im kurz- und langwelligen Ultrarot ausgedehnte Absorptionsgebiete. Während man die Absorption im langwelligen Ultrarot durch die Rotation der Moleküle erklärt, die, als elektrische Doppelpole wirkend, bei ihrer Rotation Strahlung emittieren und absorbieren, wies zuerst *Bjerrum* darauf hin, daß auch im kurzwelligen Ultrarot sich die Rotation der Moleküle bemerkbar machen müsse. Existiert nämlich in diesem Gebiet eine Schwingung der Ionen im Molekül gegeneinander — etwa mit der Schwingungszahl ν_0 — (und daher eine Absorption an dieser Stelle), und rotiert außerdem das Molekül mit der Umlaufzahl ν_r , so resultieren durch Zusammensetzung 3 Schwingungen: die ursprüngliche ν_0 und ferner symmetrisch dazu auf beiden Seiten $\nu_0 + \nu_r$ und $\nu_0 - \nu_r$. Die Rotation erzeugt also durch Zusammensetzung mit der Schwingung zwei neue Absorptionsstellen. Wenn nun im Sinne der ersten Planckschen Theorie das Molekül nur mit den diskreten Umlaufszahlen ν_n [siehe (16)] rotieren kann, so ergeben sich symmetrisch zur ursprünglichen Absorptionsstelle $\nu = \nu_0$ auf beiden Seiten eine diskrete Reihe weiterer äquidistanter Absorptionsstellen $\nu = \nu_0 + \nu_n$ und

¹⁾ Die Besonderheit der quantenmäßig ausgezeichneten Umlaufszahlen besteht hier in folgendem: Denkt man sich das Kontinuum der Umlaufszahlen von $\nu = 0$ bis $\nu = \infty$ als Abszissen aufgetragen, und als Ordinaten die zu jeder Umlaufzahl gehörende Wahrscheinlichkeit, so resultiert eine Treppenkurve, deren Stufen gerade an den Werten ν_n liegen. Bei diesen Werten springt also die Wahrscheinlichkeit.

$\nu = \nu_0 - \nu_n$. Diese diskrete Reihe von Absorptionsstellen ist nun in der Tat durch *E. v. Bahr* beim Wasserdampf und Chlorwasserstoff gefunden und später von *Rubens* und *Hettner* beim Wasserdampf noch eingehender durchgemessen worden. *Eucken*, der die Resultate *E. v. Bahrs* ausführlich diskutierte, schloß daraus auf die Ungültigkeit der zweiten Planckschen Theorie, da die Versuche so handgreiflich dafür zu sprechen schienen, daß das Molekül wirklich nur mit den Umlaufszahlen ν_n rotieren könne. Indessen hat *Planck* in einer jüngst veröffentlichten gründlichen Untersuchung gezeigt, daß man auch vom Standpunkt seiner zweiten Theorie (stetige Absorption, alle Umlaufszahlen möglich) die Beobachtungen deuten kann. Die Entscheidung zwischen der ersten und zweiten Planckschen Theorie — eine Aufgabe von bedeutender Wichtigkeit — läßt sich daher nach diesen Versuchen nicht erbringen.

Durch die besprochenen Erscheinungen bei mehratomigen Gasen (Abfall der Molekularwärmen, ultrarote Absorption) ist die Berechtigung zur Anwendung der Quantentheorie auf Rotationsbewegungen sichergestellt. Viel hypothetischeren Charakter dagegen tragen bis jetzt die Versuche, noch einen Schritt weiter zu gehen und auch die Translationsenergie zu „quanteln“. Von verschiedenen Seiten (*Sackur*, *Tetrode*, *Keesom*, *Lenz-Sommerfeld*, *Scherrer*, *Planck*) ist dieses Problem in Angriff genommen worden. Z. B. haben *Lenz-Sommerfeld*, analog wie *Born-Kármán* und *Debye* beim festen Körper, die thermische Bewegung des Gases in ein Spektrum von Eigenschwingungen zerlegt und die mittlere Energie gemäß der Formel (5) auf die Eigenschwingungen verteilt, während *Scherrer* und *Planck* sich direkt an die neuere Formulierung der Quantenhypothese für viele Freiheitsgrade angeschlossen haben¹⁾. Das qualitativ übereinstimmende Hauptresultat der Berechnungen besteht im wesentlichen aus 2 Teilen: erstens ergibt sich eine Modifikation der klassischen Gasgesetze bei tiefen Temperaturen („Entartung der Gase“), für die in der Tat Versuche von *Sackur* an Wasserstoff und Helium sprechen. Zweitens offenbart sich eine bemerkenswerte Beziehung zwischen der Planckschen Konstanten h und der sogenannten „chemischen Konstanten“, einer Größe, die bei Aggregatzustandsänderungen eine

¹⁾ Man übersieht die Quantelung der Translation vielleicht am besten an folgendem Beispiel: Ein Gasmolekül fliege mit der Geschwindigkeit v in einem würfelförmigen Raum von der Kantenlänge a senkrecht zwischen zwei Wänden hin und her; dann vollführt es eine Art Schwingung mit der Schwingungszahl $\nu = \frac{v}{2a}$. Setzt man jetzt — analog (15) — seine kinetische Energie $E = n \frac{h\nu}{2}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), so folgt:

$$E = \frac{m}{2} v^2 = n \frac{h}{2} \cdot \frac{v}{2a}, \quad \text{also} \quad v = \frac{2a}{h} \frac{E}{n}$$

Die Translationsgeschwindigkeit des Moleküls kann also nur diskrete Werte annehmen.

Rolle spielt. In diesem noch etwas unsicheren Gebiet müssen weitere Experimentaluntersuchungen abgewartet werden.

*VI. Die Quantentheorie der optischen Serien.
Der Ausbau der Quantenhypothese für mehrere Freiheitsgrade.*

Den größten Fortschritt nach *Laues* Entdeckung der kristallographischen Röntgenspektroskopie hat die Atomtheorie im Jahre 1913 gemacht, als der dänische Physiker *Niels Bohr* die Atommodelle in den Dienst der Quantentheorie stellte. *Bohrs* Arbeiten haben rückwirkend wieder die Quantentheorie befruchtet, und so ist aus der Wechselwirkung zwischen Atomdynamik und Quantenhypothese in den letzten Jahren eine reiche Fülle bedeutsamer Erfolge erwachsen.

Unter den brauchbaren Atommodellen nahm längere Zeit eine bevorzugte Stellung das *Thomson'sche* Atommodell ein, nach dem der elektrisch positive Teil des Atoms eine Kugel von Atomdimensionen (Radius ungefähr = 10^{-8} cm) erfüllt, in deren Innerem die negativen Teile, die Elektronen, in stabilen Gleichgewichtslagen ruhen. Dieses Modell hatte den großen Vorzug, eine rein elektrische Erklärung für die „quasielastische Bindung“¹⁾ von Elektronen zu liefern. Und gerade auf Grund solcher quasielastisch gebundener Elektronen war es *Drude*, *Voigt*, *Planck* und *H. A. Lorentz* gelungen, die Erscheinungen der Dispersion, Absorption und der magnetischen Effekte (Magnetorotation und Zeeman-effekt) in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung vorher zu berechnen. Auch war das *Thomson'sche* Modell imstande — wie man es von jedem Atommodell verlangen muß —, durch Schwingungen seiner Elektronen scharfe Spektrallinien zu emittieren, deren Lage (ebenfalls infolge der quasielastischen Bindung) von der Intensität der Erregung, d. h. von der Energie der Elektronenschwingungen, unabhängig war. In drei wichtigen Punkten dagegen versagte das Modell vollständig. Erstens war es nicht möglich, auf seiner Basis die optischen Serienformeln abzuleiten; zweitens lieferte es nicht den beobachteten Stark-effekt, d. h. die Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Felde²⁾, und drittens war es nicht imstande, die großen (90° und darüber betragenden) Ablenkungen zu erklären, welche α -Strahlteilchen beim Durchgang durch dünne Metallfolien erleiden, wobei sie also in unmittelbarer Nähe der Metallatome vorüberfliegen und dabei durch das elektrische Feld der Atome von ihrem Weg abgelenkt werden. Dieser dritte Grund veranlaßte *Rutherford*, dem *Thomson'schen* Modell ein anderes gegenüberzustellen,

das die großen Ablenkungen der α -Strahlen zu erklären vermochte. Nach diesem *Rutherford'schen* Atombild ist der positiv elektrische Teil des Atoms auf einen äußerst kleinen Raum¹⁾, den sogenannten Kern, zusammengedrängt. Seine Ladung E besteht aus z Elementarladungen e , wo z die Ordnungszahl des Elements ist, d. h. diejenige Zahl, die die Stelle des Elements im periodischen System angibt²⁾. Um diesen Kern beschreiben die Elektronen Planetenbahnen (Kreise oder Kepler-Ellipsen), da sie nach dem *Coulomb'schen* Gesetz (umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung) angezogen werden. Im elektrisch-neutralen Atom mit der Ordnungszahl z umkreisen z Elektronen den Kern. So besteht z. B. das neutrale Wasserstoffatom aus einem einfach geladenen Kern, der von einem Elektron umkreist wird. Dieses *Rutherford'sche* Modell bereitet einem nun allerdings bei näherem Zusehen eine Enttäuschung: Es hängt nämlich bei ihm die Umlaufzahl ν der Elektronen von der Energie ab; nimmt man daher nach der klassischen Elektronentheorie an, daß ein mit der Umlaufzahl ν kreisendes Elektron eine Welle von der Schwingungszahl ν aussendet, so muß, da bei der Ausstrahlung das System Energie verliert, ν sich ändern, d. h. das Atom vermag keine homogene Spektrallinie zu emittieren. So scheint es, als müsse man dieses Modell von vornherein ablehnen. Aber die Geschichte hat anders entschieden. Mit intuitivem Griff hat sich *Bohr* des Modells bemächtigt und es durch drei kühne Hypothesen der Quantentheorie untergeordnet. An erster Stelle fordert er, daß das Elektron nicht auf allen, nach der Mechanik möglichen Bahnen³⁾ den Kern umkreisen kann, sondern nur auf gewissen diskreten, quantenmäßig festgesetzten. Und zwar sind nur Bahnen möglich, für die das Impulsmoment [siehe (17) und (17a)] ein ganzes Vielfaches von $\frac{h}{2\pi}$ ist, genau wie beim rotierenden Molekül. Zweitens: Diese erlaubten Bahnen (auch „statische“ Bahnen genannt) sind stabil, und zwar dadurch, daß das Elektron — im Gegensatz zu den Lehren der klassischen Elektronentheorie — nicht strahlt, wenn es in ihnen läuft⁴⁾. Drittens: Springt das Elektron aus einer erlaubten Bahn mit höherer Energie W_1 in eine andere erlaubte Bahn mit niedrigerer Energie W_2 , so emittiert es dabei eine homogene Strahlung von der Schwingungszahl:

$$\nu = \frac{W_1 - W_2}{h} \quad (\text{Bohr'scher Frequenzansatz}) \quad . \quad (18)$$

¹⁾ Unter gewissen spekulativen Annahmen kann man seine Dimensionen zu etwa 10^{-16} cm berechnen.

²⁾ Es ist also $z = 1$ für Wasserstoff, $z = 2$ für Helium, $z = 3$ für Lithium usw.

³⁾ *Bohr* hat sich im wesentlichen auf Kreisbahnen beschränkt.

⁴⁾ Daß solche strahlungslosen Bahnen im Atom wahrscheinlich vorkommen, dafür spricht die Konstanz der magnetischen Momente para- und ferromagnetischer Körper, die nach *Einstein* und *de Haas* durch kreisende Elektronen erzeugt werden.

¹⁾ Quasielastisch gebunden heißt das Elektron dann, wenn es, aus seiner Ruhelage verschoben, mit einer Kraft, die der Verschiebung proportional ist, in die Ruhelage zurückgezogen wird.

²⁾ Das elektrische Feld verändert die Schwingungszahl des quasielastisch gebundenen Elektrons überhaupt nicht, sondern verschiebt nur seine Ruhelage.

d. h. die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endbahn ist gleich einem Energiequantum der emittierten Strahlung. Daß besonders diese letztere Hypothese unserem physikalischen Denken große Schwierigkeiten bereitet und wohl nur als provisorische Formulierung der Energiebilanz anzusehen ist, ist ohne weiteres klar.

Die Anwendung dieser drei Hypothesen¹⁾ auf das Wasserstoffatom liefert für die Schwingungszahlen, die das Elektron beim Sprung von der n ten nach der s ten erlaubten Bahn emittiert, die Werte:

$$\nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3} \left(\frac{1}{s^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} e, m \text{ Ladung und Masse} \\ \text{des Elektrons,} \\ s, n \text{ ganze Zahlen.} \end{array} \right. \quad (19)$$

Setzt man hier $s = 2, n = 3, 4, \dots$, so erhält man formal genau die empirische Darstellung der Balmerischen Serie des Wasserstoffs:

$$\nu = N \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \quad (20)$$

Dabei hat die in der empirischen Formel auftretende Konstante N (die sogenannte Rydbergsche Zahl) den Wert $3,29 \cdot 10^{15}$. Berechnet man andererseits den Wert der in der theoretischen Formel (19) auftretenden Konstanten unter Benutzung von

$e = 4,774 \cdot 10^{-10}$; $m = 0,902 \cdot 10^{-27}$; $h = 6,57 \cdot 10^{-27}$ so findet man den Wert $3,26 \cdot 10^{15}$, in schlagender Übereinstimmung mit dem empirischen Wert. Diese quantitative Zurückführung der Rydberg-

¹⁾ Die ganz elementare Rechnung verläuft so: Es umlaufe ein Elektron von der Ladung e und der Masse m den Kern von der Ladung $E = z \cdot e$ in einem Kreise vom Radius a mit der Winkelgeschwindigkeit ω ; v sei seine Geschwindigkeit. Dann ist die Gleichgewichtsbedingung zwischen der Anziehung des Kerns und der Zentrifugalkraft:

$$\frac{eE}{a^2} = ma\omega^2 \quad \text{oder} \quad ma^3\omega^2 = eE.$$

Ferner nach der zweiten Bohrschen Hypothese:

$$ma^2\omega = n \frac{h}{2\pi}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen für a und ω folgen zum Beispiel die diskreten Radien der erlaubten Bahnen:

$$a_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e E m} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Die Energie (kinetische + potentielle) ist:

$$W = \frac{1}{2} m v^2 + \left(-\frac{eE}{a} \right) = \frac{1}{2} m a^2 \omega^2 - \frac{eE}{a} = -\frac{eE}{2a},$$

also die diskreten Energiewerte:

$$W_n = -\frac{2\pi^2 e^2 E^2 m}{h^2 n^2}$$

• Springt nun das Elektron von der n -ten nach der s -ten Bahn ($n > s$), so wird nach dem Bohrschen Frequenzansatz dabei eine Linie emittiert, von der Schwingungszahl:

$$\nu = \frac{W_n - W_s}{h} = \frac{2\pi^2 e^4 m z^2}{h^3} \left(\frac{1}{s^2} - \frac{1}{n^2} \right) \\ = N z^2 \left(\frac{1}{s^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Es sei hier noch bemerkt, daß sich in dem symmetrischen Aufbau von ν als Differenz zweier gleichgebauter Terme $\frac{N z^2}{s^2}$ und $\frac{N z^2}{n^2}$ mit laufenden Zahlen s und n das Ritzsche „Kombinationsprinzip“ widerspiegelt.

schen Zahl auf universelle Konstanten (e, m, h) bildet die Hauptleistung der Bohrschen Theorie. Die Balmerreihe wird demnach nach Bohr emittiert, wenn das Elektron vom 3ten, 4ten, . . . Kreis in den 2ten springt. Die Formel (19) umfaßt aber noch weitere Serien des Wasserstoffs. Setzt man $s = 1, n = 2, 3, 4, \dots$, so erhält man die von Lyman gefundene und gemessene ultraviolette Serie; setzt man $s = 3, n = 4, 5, 6, \dots$, so erhält man die ultrarote Bergmannserie, deren zwei erste Linien von Paschen beobachtet sind.

Das im periodischen System auf Wasserstoff folgende Element ist Helium (Ordnungszahl $z = 2$). Während die Konstitution des neutralen Heliumatoms noch nicht hinreichend geklärt ist, scheint es sicher zu sein, daß das positiv geladene Heliumatom aus einem zweifach geladenen Kern ($E = 2e$) besteht, der von einem Elektron umkreist wird. Danach lassen sich die vom positiven Helium emittierten Serien zusammenfassen in der Formel:

$$\nu = 4 N \left(\frac{1}{s^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

wo N wieder die Rydbergsche Zahl bedeutet¹⁾. Setzt man hier $s = 3, n = 4, 5, 6, \dots$, so erhält man die „sogenannte Hauptserie des Wasserstoffs“²⁾, die von Fowler beobachtet und in jüngster Zeit von Paschen eingehend durchgemessen wurde. Für $s = 4, n = 5, 6, 7, \dots$ erhält man die „sogenannte zweite Nebenserie des Wasserstoffs“²⁾ die von Pickering und Evans beobachtet wurde.

Auch für die höheren Elemente hat Bohr versucht, im Anschluß an das periodische System geeignete Atombilder aufzustellen; in denen sich z. B. die bekannte Achterperiode des Systems in einer nach je 8 Elementen regelmäßig wiederkehrenden Anordnung der äußeren Elektronen widerspiegelt, während die Zahl der im äußersten Ring kreisenden Elektronen gleich der Valenz des betreffenden Elements gesetzt ist. Jedoch tragen diese Betrachtungen einseitigen mehr spekulativen und noch recht unsicheren Charakter.

Während so die Quantenhypothese schon in ihrer ziemlich primitiven Form, durch Eingreifen in die Atomdynamik, von neuem ihre innere Kraft erwiesen hatte, hatte sie doch dabei für ihren eigenen Ausbau nur geringen Nutzen davongetragen. Aber die Früchte der Bohrschen Theorie reiften schneller als man ahnen konnte. Schon das Jahr 1915 brachte eine entscheidende Wendung durch zwei Arbeiten von Planck und Sommerfeld, die für ein schon lange brennendes Problem Lösungen aufstellten: nämlich für die

¹⁾ Der Faktor 4 rührt daher, daß hier $E = 2e$ ist, und daher der Energieausdruck W 4-mal so groß ist wie beim Wasserstoff. Berücksichtigt man übrigens die Bewegung des Kerns, so nimmt, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, die Rydbergsche Zahl für Helium einen etwas anderen Wert an als für Wasserstoff.

²⁾ Man schrieb sie vor Bohr dem Wasserstoff zu-

Erweiterung der Quantenhypothese auf Systeme von mehreren Freiheitsgraden. Sommerfeld ging dabei in engem Anschluß an die Bohrsche Theorie vor. Die erste Hauptforderung dieser Theorie betraf die Auswahl der erlaubten Bahnen. Für sie mußte, wie wir sahen, das Impulsmoment p gleich einem ganzen Vielfachen von $\frac{h}{2\pi}$ sein.

Nach (17a) und (12) läßt sich das auch so aussprechen: Das Integral $\int p dq$ (wo für die all-

gemeine Koordinate q der Drehungswinkel φ gesetzt ist) ist gleich einem ganzen Vielfachen von h , das heißt:

$$\int p dq = n h \quad \dots \quad (21)$$

Das linksstehende Integral nennt man, infolge seines Zusammenhanges mit der Phasenebene q, p -Ebene) das *Phasenintegral*: die Gleichung (21) heißt die *Quantenbedingung*. Im Falle der Bohrschen Theorie, die nur Kreisbahnen betrachtet, existiert natürlich nur eine solche Quantenbedingung (für $q = \varphi$), da ja der Drehungswinkel φ die einzige Variable der Bahn darstellt. Anders dagegen liegt es, wenn man die Beschränkung auf Kreisbahnen fallen läßt, und auch Keplerellipsen in den Kreis der Betrachtung zieht. Dann ist jeder Punkt einer Bahn durch 2 Variable bestimmt, nämlich durch die Entfernung r des Elektrons vom Kern (der sich im Brennpunkt der Ellipse befindet) und durch den Winkel φ , den r mit einer festen Richtung bildet (etwa mit der Geraden, die den Kern mit dem Perihel verbindet). In diesem Falle hat man ein Problem von zwei Freiheitsgraden vor sich, mit zwei allgemeinen Koordinaten r und φ (Polarkoordinaten). Die einfache Erweiterung der Quantenhypothese durch Sommerfeld besteht nun darin, daß man in diesem Fall zwei Quantenbedingungen von der Form (21) aufstellt, eine für die Koordinate φ — die mit der einzigen in der Bohrschen Theorie übereinstimmt — und eine neue für die Koordinate r , so daß man also die zwei Gleichungen erhält:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = n h; \quad \int p_r dr = n' h \quad \left\{ \begin{array}{l} n \text{ und } n' \\ \text{ganze} \\ \text{Zahlen} \end{array} \right. \quad (22)$$

p_φ und p_r sind dabei die Impulse, die zu den Koordinaten φ und r gehören¹⁾, die Integration in dem zweiten Phasenintegral ist über den vollständigen Wertbereich von r zu erstrecken, d. h. vom kleinsten Wert von r (Perihel) bis zum größten (Aphel) und zum kleinsten zurück.

¹⁾ Der Impuls p , der zu einer allgemeinen Koordinate q gehört, bestimmt sich bekanntlich in folgender Weise: Man bilde die Lagrangesche Funktion L des Problems, die z. B. im Hamiltonschen Prinzip oder in den Bewegungsgleichungen auftritt und stelle sie dar als Funktion der q und der $\dot{q} = \frac{dq}{dt}$, dann ist $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$.

In ganz entsprechender Weise läßt sich natürlich auch für mehr als zwei Freiheitsgrade die Erweiterung vornehmen. Hat das System f Freiheitsgrade, ist es also durch f allgemeine Koordinaten $q_1, q_2 \dots q$ und die entsprechenden Impulse $p_1, \dots p_f$ charakterisiert, so sind die erlaubten Bewegungen des Systems durch die f Quantenbedingungen eingeschränkt¹⁾:

$$\int p_1 dq_1 = n_1 h; \quad \int p_2 dq_2 = n_2 h; \dots \dots \dots$$

$$\int p_f dq_f = n_f h \quad \dots \dots \dots (23)$$

Eine Schwierigkeit, die hier von vornherein auftaucht, war die Beantwortung der Frage, welche Koordinaten man denn bei dem Quantenansatz (23) wählen solle, oder ob die Wahl gar gleichgültig sei. Im allgemeinen nämlich kann man ja ein System von mehreren Freiheitsgraden durch verschiedene Arten von Koordinaten charakterisieren²⁾. Epstein und Schwarzschild haben dies Problem gelöst, wobei sich eine interessante Beziehung der Quantenhypothese zu einem von Jacobi und Hamilton aufgestellten Theorem der klassischen Dynamik offenbarte. Schließlich hat in jüngster Zeit Einstein durch Modifikation der Formulierung (23) einen Ansatz gegeben, der den Vorzug besitzt, von der Wahl der Koordinaten unabhängig zu sein. Indessen würde ein näheres Eingehen auf diese abstrakten Untersuchungen hier zu weit führen.

Die zweite Formulierung der Quantenhypothese, die sich in mancher Hinsicht von der Sommerfeldschen unterscheidet, rührt, wie erwähnt, von Planck her. Sie ist in ihrer ganzen Anlage gleichsam vorsichtiger gehalten, als der radikale Ansatz von Sommerfeld. Planck geht dabei, in direktem Anschluß an die oben besprochene Einteilung der Phasenebene des linearen Oszillators, bei komplizierteren Systemen vom Gibbschen Phasenraum aus³⁾ und verleiht ihm, ganz analog wie der Phasenebene, durch gewisse ausgezeichnete Grenzflächen eine zellenartige Struktur. Dabei ist die Größe der Zellen bei einem System von f Freiheitsgraden proportional h^f . Die Schnittpunkte jener Grenzflächen stellen dann die quantenmäßig ausgezeichneten Zustände des Systems dar (also nach der ersten Planckschen Theorie die einzig möglichen, erlaubten Zustände). Im Gegensatz zu der Sommerfeldschen Theorie, in der die Bewegung eines Systems von f Freiheitsgraden stets durch f Quantenbedingungen bestimmt ist, kann bei

¹⁾ Die Integrale sind dabei über den vollständigen möglichen Wertbereich der betreffenden Koordinate zu erstrecken.

²⁾ So kann man z. B. die Keplerbewegung des Elektrons entweder durch Polarkoordinaten r und φ oder durch kartesische Koordinaten x und y beschreiben.

³⁾ d. h., von demjenigen $2f$ -dimensionalen Raum, dessen Koordinaten die Größen $q_1 \dots q_f, p_1 \dots p_f$ sind. Jeder Punkt dieses $2f$ -dimensionalen Raumes stellt also einen bestimmten Zustand des Systems dar.

Planck unter Umständen der Fall eintreten, daß weniger Quantenbedingungen als Freiheitsgrade existieren, so daß also mehrere (kohärente) Freiheitsgrade durch eine einzige Quantenbedingung eingeschränkt sind.

Daß diese Theorien den Kern der Sache getroffen hatten, sollte sich bald bei ihrer Anwendung auf das Bohrsche Modell besonders deutlich erweisen. Danach mußten unter allen möglichen Bahnen, die das Elektron im neutralen Wasserstoffatom bzw. im positiven Heliumatom um den ein- bzw. zweifach geladenen Kern beschreiben kann, die quantenmäßig erlaubten durch die Bedingungen (22) ausgewählt werden. Das ergibt, an Stelle der diskreten gequantelten Kreise bei Bohr, hier *diskrete gequantelte Ellipsen*, unter denen auch die Bohrschen Kreise als Spezialfall enthalten sind. Und zwar sind die Ellipsen sowohl hinsichtlich ihrer Größe (d. h. ihrer großen Achse) als ihrer Form (Achsenverhältnis) quantenmäßig festgelegt¹⁾, so daß also hier jede Bahn, im Gegensatz zu Bohr, durch zwei Quantenzahlen n und n' charakterisiert ist. An Stelle der Formel (19) für die Wasserstoffserien folgt hier²⁾:

$$\nu = N \left[\frac{1}{(s+s')^2} - \frac{1}{(n+n')^2} \right] \dots \dots 24$$

Dabei ist N wieder die Rydbergsche Zahl; die beiden Quantenzahlen s und s' charakterisieren die Endbahn des Elektrons, n und n' die Anfangsbahn. Da also hiernach die Zahl der erlaubten Bahnen gegen Bohr stark vermehrt ist, so sind damit auch die Übergangsmöglichkeiten für das Elektron, d. h. die Erzeugungsmöglichkeiten für die Spektrallinien, vervielfältigt. Man erkennt aber leicht folgende Tatsache: Wählt man als Endbahn des Elektrons irgendeine derjenigen Bahnen, für die die Summe der charakteristischen Quantenzahlen $s+s'$ einen bestimmten Wert hat, etwa $s+s'=2$, und als Anfangsbahn irgendeine derjenigen Bahnen, für die $n+n'$ einen bestimmten höheren Wert hat, etwa $n+n'=3$, so liefern alle diese verschiedenen Erzeugungsmöglichkeiten dieselbe Linie (für die gewählten Zahlen die erste Balmerlinie), weil ja nach (24) die Schwingungszahl ν der emittierten Linie nur von $s+s'$ und von $n+n'$ abhängt, dagegen nicht von den Einzelwerten s, s', n, n' . So will es scheinen, als ob durch diese Komplizierung der Theorie gegenüber Bohr physikalisch nichts gewonnen sei. Indessen steckt, wie Bohr bereits bemerkte, in den Rechnungen eine Vernachlässigung, deren Berücksichtigung von fundamentaler Bedeutung werden sollte und die Hauptleistung der Sommerfeldschen Spektrallinientheorie darstellt. Es sind nämlich die Ge-

schwindigkeiten der Elektronen, die bei diesen Problemen auftreten, nicht mehr als klein gegen die Lichtgeschwindigkeit anzusehen. In diesem Falle aber darf man bekanntlich nicht mehr nach der klassischen Mechanik rechnen, wo die Masse der Elektronen eine konstante Größe ist, sondern muß sich auf den Boden der Relativitätstheorie stellen, und daher die Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit des Elektrons berücksichtigen. Wenn man die Rechnung in diesem Sinne durchführt, so modifiziert sich die Serienformel (24) in der Weise, daß nur in erster Näherung, d. h. bei Vernachlässigung der Relativitätskorrektur, die Schwingungszahl allein von $s+s'$ und $n+n'$ abhängt; bei Berücksichtigung der Relativitätskorrektur aber wird ν auch von den Einzelwerten s, s', n, n' abhängig. Daraus folgt, daß die obengenannten verschiedenen Erzeugungsmöglichkeiten hier nicht mehr dieselbe Linie liefern, sondern etwas verschiedene Linien, die allerdings, wegen der Kleinheit der Relativitätseffekte, nahe beieinander liegen. Dies ist die Sommerfeldsche Erklärung für die Feinstruktur der Spektrallinien. So muß z. B. die erste Linie der Balmerserie (die rote Wasserstofflinie H_α) nach Sommerfeld aus 5 Komponenten bestehen, die in 2 Hauptgruppen (zu 3 und 2) angeordnet sind. Der mittlere Abstand dieser beiden Gruppen voneinander beträgt nach der Theorie¹⁾ etwa 0,126 ÅE, während die Messungen des Wasserstoffdoublets den Wert 0,123 ÅE liefern (Brotherus, Paschen, Meißner). Spricht schon diese Übereinstimmung stark für die Sommerfeldsche Theorie, so hat die exakte Feinstrukturmessung der Heliumlinien durch Paschen einen noch schlagenderen Beweis für ihre Richtigkeit geliefert: Fast lückenlos sind alle von der Theorie geforderten Linienkomponenten auf der photographischen Platte erschienen und haben dadurch die Existenz der erlaubten Bahnen handgreiflich dargetan.

Zwei interessante Folgerungen seien hier noch erwähnt, die sich auf Sommerfelds Untersuchungen gründen. Erstens ist es durch sie möglich geworden, die Feinstrukturmessungen direkt zur Bestimmung der Fundamentalgrößen e, m, h zu benutzen; zweitens konnte Glitscher zeigen, daß man die spektroskopischen Beobachtungen nur dann mit der Theorie in Einklang bringen kann, wenn man für die Massenveränderlichkeit des Elektrons die relativistische Formel zugrunde legt. Dagegen lassen sie sich mit den Abraham'schen Formeln für das starre Elektron nicht vereinigen.

So sehen wir, daß das Rutherford'sche Atommodell in der Weiterbildung durch Bohr und Sommerfeld die Erwartungen weit übertraf, die man an seine Leistungsfähigkeit stellen konnte.

¹⁾ Die große Halbachse a wird hier $a = \frac{h^2(n+n')^2}{4\pi^2 m e E}$, das Achsenverhältnis $\frac{b}{a} = \frac{n}{n+n'}$.

²⁾ Die Energie wird nämlich hier: $W = \frac{2\pi^2 e^2 E^2 m}{h^2(n+n')^2}$.

¹⁾ In den theoretischen Ausdruck für diesen Abstand gehen nur die universellen Konstanten e, m, h und c (Lichtgeschwindigkeit) ein.

Für die optischen Serien der beiden ersten Elemente hat es uns, jedenfalls zum Teil, eine Erklärung geliefert. Auch konnte *Sommerfeld* zeigen, daß man durch Verallgemeinerung des Kernfeldes (d. h. Abweichen vom Coulombschen Feld) die Rydberg-Ritzschen Serienformeln für die Alkalien gewinnt. Ein vielversprechender Anfang für eine Quantentheorie der Spektrallinien war somit geschaffen.

Bei dieser Sachlage mußte sich von selbst die Frage aufdrängen, ob denn das Atommodell bei seiner jetzigen Vervollkommnung imstande war, den Starkeffekt zu erklären, d. h. die Aufspaltung der Linien im elektrischen Felde. Hatte doch, wie erinnerlich, gerade in diesem Punkte das ältere Thomsonsche Modell völlig versagt. Und wie stand es ferner mit dem Zeemaneffekt, der Aufspaltung im Magnetfeld? Konnte das neue Modell diese Erscheinung ebenso gut erklären wie das alte? Beide Fragen sind positiv beantwortet worden. Was den Starkeffekt anlangt, konnte *Epstein*, unter Heranziehung der modernen Quantensätze, für mehrere Freiheitsgrade zeigen, daß das Modell eine Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Felde liefert, die z. B. beim Wasserstoff die Beobachtungen von *Stark* mit bewundernswerter Genauigkeit und Vollständigkeit wiedergibt. Nicht ganz so erfolgreich ist die Theorie bis jetzt dem Zeemaneffekt gegenüber gewesen. Zwar gelang es *Debye* und *Sommerfeld*, den normalen Zeemaneffekt (Triplettsenkrecht zu den Kraftlinien) aus dem Modell herauszuholen¹⁾; jedoch versagte das Modell, trotz Berücksichtigung der Relativitätskorrektur, bei der Erklärung der anomalen Zeemaneffekte und vor allem der von *Paschen* und *Back* entdeckten Tatsache, daß auch bei stärker werdendem Magnetfeld allmählich das normale Tripletts ausbildet, gleichsam infolge einer Zerstörung der Feinstruktur. Hier müssen weitere Untersuchungen Klarheit bringen.

VII. Die Quantentheorie der Röntgenspektren.

Parallel mit der Ausgestaltung dieser Theorie der optischen Spektren hat sich in den letzten Jahren auf derselben Grundlage eine Theorie der Röntgenspektren entwickelt, die schon tiefe Einblicke in die Lehre vom Aufbau der Atome gestattet hat. Die Forschungen von *Barkla*, *W. H.* und *W. L. Bragg*, *Moseley* und *Darwin*, *Siegbahn* und *Friman* u. a. haben erwiesen, daß beim Aufprall von Kathodenstrahlen auf die Antikathode eines Röntgenrohres zwei Arten von Röntgenstrahlen entstehen: erstens die „Bremsstrahlung“, bestehend aus einem ausgedehnten kontinuierlichen Bereich von Wellenlängen (ähnlich wie der kontinuierliche Grund der sichtbaren Spektren); zweitens die „charakteristische Strahlung“,

ein typisches Linienspektrum, das aus scharfen Spektrallinien besteht, deren Lage so wesentlich und ausschließlich von dem Material der Antikathode abhängt, daß man durch Betrachten dieses Spektrums sofort eindeutig auf dieses Material schließen kann. So stellt sich hier der optischen Spektralanalyse von *Bunsen* und *Kirchhoff* eine Röntgenspektralanalyse der Elemente an die Seite. Dabei hat sich gezeigt, daß das charakteristische Röntgenspektrum eine reine Atomeigenschaft ist, und zwar eine additive. Untersucht man z. B. das Spektrum, das eine Antikathode aus Messing (Kupfer und Zink) erzeugt, so findet man sowohl die Linien des Kupfers, als auch die des Zinks unverändert an derselben Stelle, an der sie bei den einzelnen Elementen Kupfer und Zink liegen; neue Linien entstehen nicht. Nach alledem wird man vermuten, daß das Linienspektrum im Atom der Antikathode entsteht und dort durch die auftretenden Elektronen des Kathodenstrahls ausgelöst wird. Es zeigte sich ferner die wichtige Tatsache, daß sich die Linien des charakteristischen Spektrums, ebenso wie die Linien der optischen Spektren, in Serien einordnen lassen. So hat man bisher eine kurzwellige *K*-Serie aufgefunden, eine langwelligere *L*-Serie und jüngst eine noch langwelligere *M*-Serie.

Das Merkwürdigste an diesen Spektren aber ist ihr gesetzmäßiger Zusammenhang mit der Ordnungszahl ihres Elementes im periodischen System. Zeichnet man sich die Lage einer bestimmten Linie (etwa der ersten Linie der *K*-Serie, K_α) für die aufeinanderfolgenden Elemente des Systems auf, so offenbart sich ein durchaus stetig fortschreitender Gang: die Lage der Linie rückt mit wachsender Ordnungszahl immer mehr nach kurzen Wellen vor. Dabei ist die Regelmäßigkeit dieses Vorrückens derart, daß man Lücken im periodischen System oder falsche Stellung eines Elements sofort an dem zu großen Sprung erkennt. Nun ist aber nach der Annahme von *Rutherford*, *v. d. Broek* und *Bohr* die Ordnungszahl eines Elements nichts anderes als seine Kernladungszahl, d. h. die Zahl der positiven Elementarladungen seines Atomkernes. Hält man damit die eben besprochene Beziehung zusammen, nach der das stetige Fortschreiten der Kernladungszahl sich in der Lage der Röntgenlinien widerspiegelt, so wird man zu der Auffassung gedrängt, daß der Ort der Entstehung der Röntgenspektren die unmittelbare Nachbarschaft des Kerns sein muß, also das Innerste des Atoms; denn in dieser Region wirkt der Kern am stärksten, am wenigsten gestört durch die äußeren Elektronen des Atoms, und daher wird sich auch dort das Anwachsen der Kernladung am reinsten äußern.

In quantitativer Hinsicht wurde der Zusammenhang zwischen der Lage der Röntgenlinien und der Ordnungszahl z zuerst empirisch von *Moseley* formuliert. Er fand für die Schwin-

¹⁾ Dabei ergab sich allerdings die richtige Komponentenzahl (3) nur für H_α , während für die höheren Wasserstofflinien überzählige Komponenten auftraten.

gunzungszahlen von K_α und L_α (erste Linie der L -Serie) die Beziehungen:

$$\nu_{K_\alpha} = N(z-1)^2 \cdot \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right]$$

$$\nu_{L_\alpha} = N(z-7,4)^2 \cdot \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right]$$

wo N die Rydbergsche Zahl bedeutet.

Die Ähnlichkeit dieser Formeln mit der Bohrschen Formel für die wasserstoffähnlichen Serien springt derart in die Augen, daß es nahe lag, auf Grund des Bohrschen Modells nun auch eine Erklärung der Röntgenserien zu versuchen. Dies Problem ist von *Sommerfeld* in Angriff genommen worden, und so ist neben der Theorie der optischen Spektren, die in den äußeren Regionen des Atoms ihren Ursprung nehmen, eine Theorie der Röntgenspektren entstanden, die uns in das Innerste des Atoms führt. Danach könnte man sich z. B. K_α entstanden denken durch Übergang des strahlenden Elektrons aus einer 2-quantigen Bahn (d. h. einer Bahn, für die die Summe der Quantenzahlen $n + n' = 2$ ist) in eine 1-quantige ($s + s' = 1$); ebenso würde L_α entstehen beim Übergang des Elektrons aus einer 3-quantigen in eine 2-quantige Bahn usw. Zugleich ist es *Sommerfeld* gelungen, durch Heranziehen der Relativitätstheorie auch hier die Feinstrukturen der Linien zu berechnen und auf das Wasserstoffdublett zurückzuführen. Indessen blieb eine große Schwierigkeit bestehen: Wie sollte man sich in den Moseleyschen Formeln die von z abzuziehenden Größen 1 und 7,4 (die sogenannten „Kerncharakteristiken“) erklären? Die ganzzahlige Charakteristik 1 ließ sich vielleicht noch mit einer Abschirmung des Kerns durch ein Elektron begründen, nicht aber die gebrochene 7,4. Zwar zeigte *Sommerfeld*, daß *Moseleys* Formel nur eine Näherung sei, und daß z. B. K_α besser durch die Formel

$$\nu_{K_\alpha} = N \left[\frac{(z-1,6)^2}{1^2} - \frac{(z-3,5)^2}{2^2} \right]$$

dargestellt werde. Das aber verschlimmerte die Sache natürlich nur, um so mehr, als bei einer exakten Darstellung von L_α selbst die Nenner nicht mehr ganzzahlig blieben. *Sommerfeld* hat dieses Abweichen von der Wasserstoffähnlichkeit auf den Einfluß der äußeren Elektronen des Atoms zurückgeführt, ist jedoch hier zu keinem befriedigenden Ergebnis gelangt.

Aus dieser etwas unsicheren Situation ist die Theorie durch eine 1917 erschienene Arbeit von *Debye* befreit worden, in der er nachwies, daß *Sommerfeld* im Vertrauen auf die Wasserstoffähnlichkeit der Röntgenspektren doch wohl zu weit gegangen ist. Nach *Debye* hat man sich den Emissionsakt von K_α folgendermaßen zu denken: *In allen Atomen, zum mindesten von $z = 11$ an, existiert zunächst dem Kern ein einquantiger Ring von 3 Elektronen, der K -Ring. Aus diesem Ring wird als Folge eines „Absorptionsakts“, d. h. einer Energiezufuhr (sei es durch Stoß von Ka-*

thodenstrahlen oder durch Absorption von Röntgenstrahlen) ein Elektron abgesprengt und allein auf eine weiter außen gelegene zweiquantige Bahn gebracht, während die beiden übrig gebliebenen Elektronen des K -Rings dem Kern näher rücken und, einander diametral gegenüber, auf einem einquantigen Kreis den Kern umlaufen. Bei der Rückkehr des Systems aus diesem „gesprengten“ Zustand in den ursprünglichen Normalzustand wird K_α emittiert. Hier sind also *wesentlich drei Elektronen am Emissionsakt beteiligt*, während bei der Emission der wasserstoffähnlichen Spektren *nur ein springendes Elektron* die Linie erzeugt. Ganz analog wie K_α entsteht nach *Debye* K_β dadurch, daß das aus dem K -Ring abgesprengte Elektron auf eine dreiquantige Bahn gebracht wird und das System aus diesem gesprengten Zustand in den Normalzustand zurückkehrt.

Es sei noch hinzugefügt, daß kürzlich *Vegard* die Debyesche Theorie auf die L -Serie angewandt und dabei die Existenz eines zweiquantigen L -Ringes von 7 Elektronen gefordert hat. Wenn somit auch die Theorie der Röntgenspektren noch in den Kinderschuhen steckt, so ist doch ein verheißungsvoller Weg gewiesen, dessen weitere Verfolgung bedeutsame Ausblicke zu bieten verspricht.

VIII. Die Erscheinungen an den Molekülmodellen.

Während die Röntgenspektren, und zum Teil auch die optischen Spektren, den *Atomen* der Elemente entstammen, und daher ihre Theorie an die Atommodelle anzuschließen hat, gibt es eine Reihe von Erscheinungen, die *wesentlich den Molekülen eigentümlich sind*, und deren Theorie sich daher auf den Molekülmodellen aufbaut. Es sind dies vor allem die Erscheinungen der normalen Dispersion und der Drehung der Polarisationsebene im Magnetfeld (Magnetorotation). Diese Erscheinungen waren bis vor wenigen Jahren ausschließlich vom Standpunkt des Thomsonschen Modells, d. h. des quasielastisch gebundenen Elektrons behandelt worden und bildeten ihrerseits eine starke Stütze für dieses Modell. Dennoch zeigten sich auch in dieser klassischen Theorie Widersprüche; so ergab sich z. B. aus den Dispersionsmessungen unter Zugrundelegung der Dispersionstheorien von

Drude, *Voigt* oder *Planck* für $\frac{e}{m}$ ein zu kleiner Wert, im Vergleich zu den direkten Messungen an Kathoden- oder β -Strahlen. Als aber nun das Thomsonsche Modell durch das Rutherford-Bohrsche verdrängt wurde, und sich die Erfolge der Bohrschen Vorstellungen offenbarten, da mußte die Frage entstehen, ob sich nicht auch auf Grund dieser neuen Anschauungen eine Theorie der Dispersion und Magnetorotation einwandfrei durchführen lasse. Den ersten Schritt zur Beantwortung dieser Frage — und zwar im positiven Sinne — hat *Debye* getan, indem er die normale Dispersion des Wasserstoffs untersuchte. Er legte dabei seinen Rechnungen ein

schon von Bohr eingeführtes Modell des Wasserstoffmoleküls zugrunde, das folgende Konstitution besitzt: Zwei positive Kerne¹⁾, je von der Ladung $+e$ stehen sich im Abstand $2b$ gegenüber. In einer Ebene, die die Verbindungslinie der Kerne senkrecht in der Mitte teilt, bewegen sich 2 Elektronen diametral gegenüber, auf einem Kreise vom Durchmesser $2a$, jedes mit dem Impulsmoment $\frac{h}{2\pi}$. Das System ist im Gleichgewicht, wenn $a = b\sqrt{3}$ ist; dann ist das Modell in allen seinen Dimensionen und Geschwindigkeiten vollständig festgelegt. Infolge seiner Symmetrie besitzt es im Normalzustande kein elektrisches Moment. Wird es dagegen von einer äußeren Lichtwelle getroffen, so wird die Bewegung seiner Elektronen gestört, sie weichen von der normalen Bahn ab, geraten in Schwingungen und erzeugen so ein mit der Zeit periodisch wechselndes elektrisches Moment. Dadurch aber wird der ursprüngliche Gang der primären Welle in charakteristischer Weise verändert, d. h. es entsteht Dispersion²⁾. Die hier auftretenden Schwingungen der Elektronen sind nicht quasi-elastischen Modell, sondern Schwingungen um stabile Bahnen; auch ist die Bindung der Elektronen im Gegensatz zu den klassischen Dispersionstheorien von Drude, Voigt u. a. anisotrop (d. h. das Elektron ist nach verschiedenen Richtungen hin verschieden stark gebunden). Der Erfolg der Debyeschen Theorie war schlagend: Der Widerspruch in der Drudeschen Theorie (zu kleiner Wert von $\frac{e}{m}$) löst sich auf und es gelingt.

mit dem normalen Wert von $\frac{e}{m}$ die Beobachtungen sehr befriedigend darzustellen. Dabei ist jetzt, was besonders hervorzuheben ist, in der Formel für den Brechungsquotienten keine einzige Konstante mehr willkürlich verfügbar. Vielmehr ist die Dispersionsformel aus universellen Größen zusammengesetzt.

Nach derselben Methode und mit ähnlichem Erfolg hat Scherrer die Drehung der Polarisationsebene im Magnetfeld für das Wasserstoffmolekül behandelt.

In sehr umfassender Weise hat endlich Sommerfeld kürzlich auf derselben Grundlage die Theorie der Dispersion und der Magnetorotation erweitert. Dabei hat er, nach einer nochmaligen

¹⁾ Wasserstoff ist bekanntlich zweiatomig.

²⁾ Man hat sich dies so zu denken: es sei c die Geschwindigkeit der primären Welle im Vakuum. Die Schwingungen der Elektronen erzeugen eine vom Molekül ausgehende sekundäre Welle. Alle diese sekundären Wellen setzen sich mit der primären zusammen und bilden so eine Welle mit veränderter Fortpflanzungsgeschwindigkeit q , deren Wert von der Schwingungszahl der primären Welle abhängt. Das aber ist gerade die Erscheinung der Dispersion. Der Brechungsquotient ist $= \frac{c}{q}$.

Prüfung und Verbesserung der Rechnungen von Debye und Scherrer, seine Betrachtungen auch auf das Sauerstoff- und Stickstoffmolekül ausgedehnt. Der Vergleich mit den Beobachtungen führte zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß man bei diesen komplizierten Modellen nicht mehr mit dem einfachen Bohrschen Quantenansatz (Impulsmoment jedes Elektrons gleich einem ganzen

Vielfachen von $\frac{h}{2\pi}$) durchkommt; vielmehr zeigte sich, daß man den Ansatz in charakteristischer Weise abändern müsse, um mit den Messungen im Einklang zu bleiben. Im Anschluß an das empirische Material stellte er dabei für Elektronenringe im Molekül eine Quantenregel auf, in der auch die Zahl der Elektronen im Ring eine Rolle spielt. Ob und wie man dieses sonderbare Resultat auch theoretisch begründen kann, müssen weitere Untersuchungen lehren.

IX. Ausblick.

In den vorangehenden Betrachtungen ist es versucht worden, in großen Umrissen die wichtigsten Züge der Quantenlehre, ihres Ursprungs und ihrer Entwicklung herauszuschälen. Überblickt man den jetzt vor uns stehenden Bau von seinen Grundmauern bis zu seinen höchsten Stockwerken, so kann man sich eines Gefühls der Bewunderung nicht erwehren, der Bewunderung für den Mut der Wenigen, die sich mit klarem Blick, gegen den Widerstand der Überlieferung, für die Notwendigkeit der neuen Lehre einsetzten und damit das Fundament für die erstaunlichen Erfolge legten, die der Quantentheorie in so kurzer Zeit beschieden waren. Dennoch wird jeden, der die Quantentheorie studiert, eine gewisse Enttäuschung beschleichen; denn wir müssen uns eingestehen, daß wir, trotz weitgehender Formulierung ihrer Regeln, dem Kern der Sache noch kaum um einen Schritt näher gekommen sind. Daß es quantenmäßig ausgezeichnete Zustände von mechanischen und elektrischen Systemen gibt, scheint sicher zu sein. Aber wo liegt die tiefere Ursache verborgen, die dieses Sprunghafte in der Natur erzeugt? Ist es etwa die positive Elektrizität, die uns des Rätsels Lösung bringen wird? Und selbst wenn wir uns das Ziel nicht so weit stecken, bleibt eine Fülle unbeantworteter Fragen offen: noch ist nicht einmal die Entscheidung erbracht, ob wirklich, wie es die erste Plancksche Theorie verlangt, nur die quantenmäßig erlaubten Zustände die einzig existierenden sind, oder ob nicht, nach Plancks zweiter Fassung, auch die Zwischenzustände möglich sind. Noch wissen wir nicht, wie es mit der Strahlung steht. Breitet sie sich so aus, wie es die klassische Undulationstheorie verlangt, oder hat auch sie einen Quantencharakter? Gibt es überhaupt Kugelwellen oder ist nicht vielmehr, wie Einstein bei einer Ableitung des Planckschen Gesetzes auf Grund des Bohrschen Modells kürzlich zeigte, die Strahlung einseitig gerichtet, wie

der Schuß aus einer Kanone? Muß man nicht demnach die Mechanik ebenso wie die Elektrodynamik von Grund aus abändern und sie auf quantentheoretischer Basis neu aufbauen?

Alle diese Probleme harren noch der Lösung. Aber wie diese endgültige Lösung auch ausfallen mag, so wird sie sich jedenfalls auf das ungeheure vorliegende empirische und theoretische Material zu stützen haben. Noch fehlt der leitende Gedanke, der das Zerstreute sammelt, das Disparate zusammenfaßt. Aber wir wollen hoffen, daß der Tag nicht mehr allzufern ist, an dem die gewaltige Vorarbeit, die die heutige Generation geleistet hat, durch die Vollendung der Theorie gekrönt wird.

Anwendungen der Quantenlehre in der Theorie der Serienspektren.

Von Dr. Paul S. Epstein, München.

I. Abschnitt.

Grundlagen.

§ 1. In den Jahren 1896 bis 1902 hatte *Max Planck* seine ganze Arbeitskraft in den Dienst der Theorie der Wärmestrahlung gestellt. Mit einer beispiellosen Folgerichtigkeit und Energie schuf er zunächst in einer Reihe von Abhandlungen die begrifflichen Grundlagen für eine solche Theorie, und gelangte um die Wende des Jahrhunderts zur Überzeugung, daß die gewöhnliche Mechanik und *Maxwell-Lorentz*sche Elektrodynamik zur Begründung der Strahlungslehre nicht ausreichen. Die konsequente Anwendung dieser klassischen Grundlagen führte nämlich unter allen Umständen auf ein Gesetz der Strahlungsverteilung (das sogenannte *Rayleigh-Jeans*sche), welches sich im kurzwelligen Gebiete in eklatantem Widerspruch mit der Erfahrung befindet. Hieraus leitete *Planck* die Notwendigkeit ab, in die Strahlungstheorie einen neuen, der *Mechanik und Elektrodynamik fremden Gedanken einzuführen*. Im Jahre 1901 gelang es ihm auch, mit kühnem Griff das fehlende Glied in die Kette seiner Deduktionen einzufügen. Es war dies die *Quantenhypothese*, welche nicht nur alle Rätsel in der Theorie der Wärmestrahlung auflöste, sondern, wie sich später zeigen sollte, auch alle übrigen atomistischen Vorgänge beherrscht.

Die Anwendungen der Quantentheorie auf die Atomistik haben in den letzten Jahren zu einer Reihe großer Erfolge geführt; und auch an dieser neuesten Entwicklung ist *Planck* in hervorragendem Maße beteiligt. Es ist der Zweck dieses Aufsatzes, eine Übersicht über die neueren Ergebnisse zu entwerfen, soweit sie sich auf die Theorie spektraler Serien beziehen. Dementsprechend werden zunächst die begrifflichen Grundlagen der *Planck*schen Quantenlehre in Kürze erörtert (§§ 2—4) und das nötige Tatsachenmaterial aus der Atomistik und Spektroskopie zusammengestellt (§§ 5, 6). Der zweite Abschnitt enthält die ersten er-

folgreichen Anwendungen der Quantentheorie auf das Atom, welche sich an den Namen *Niels Bohr* knüpfen und in der Erklärung der einfachsten Spektralserien gipfeln (§§ 7—10). Im dritten Abschnitt findet man die Anwendungen auf Systeme von mehreren Freiheitsgraden, wie sie durch von *Planck* und *Sommerfeld* neu geschaffene begriffliche Hilfsmittel ermöglicht wurde: im wesentlichen die Theorie der Feinstrukturen wasserstoffähnlicher Linien und des Starkeffekts (§§ 11—15). Den Schluß bildet eine Erörterung der Anschauungen von *Planck* über die Struktur des Phasenraumes.

§ 2. *Hypothese der Energiequanten*. — Um den Inhalt der Quantenhypothese klarzumachen, wollen wir das in der Einleitung Gesagte näher ausführen und an den Begriff des „linearen Resonators“ anknüpfen. Wir können uns darunter ein Elektron¹⁾ vorstellen, welches quasielastisch (d. h. durch eine der Entfernung x proportionale Kraft) an eine Ruhelage gebunden ist, und demzufolge sinusartige Schwingungen von einer konstanten, für den Resonator charakteristischen Schwingungszahl ν pro Sekunde um dieselbe ausführt:

$$x = x_0 \sin 2\pi \nu t \dots \dots \dots (1)$$

Hier bedeutet t die Zeit und x_0 die Amplitude.

Nach den Gesetzen der Elektrodynamik muß ein solcher linearer Resonator elektromagnetische Wellen von derselben Schwingungszahl ν aussenden, und umgekehrt unter der Wirkung einfallender Wellen erzwungene Schwingungen ausführen. Hat man also in einem vollkommen spiegelnden Hohlraum eine größere Menge von Resonatoren mit allen möglichen ν , so müßten sie sich mit der Strahlung und gegenseitig in ein bewegliches Gleichgewicht setzen, bei welchem jede Gruppe von Resonatoren (von einer bestimmten Schwingungszahl ν) genau so viel Energie abstrahlt, als sie von der zugestrahlten Energie absorbiert. Diese Gleichgewichtsstrahlung bezeichnet man als „schwarze Strahlung“ und das Problem, welches sich *Planck* gestellt hatte, bestand darin, die spektrale Energieverteilung der schwarzen Strahlung abzuleiten. Es zeigte sich nun, daß man unfehlbar auf ein falsches Gesetz geführt wird, wenn man voraussetzt, daß ein Resonator bei der Wechselwirkung alle möglichen Energieinhalte (bzw. Amplituden) annehmen kann. *Die neue, außerordentlich kühne Annahme von Planck bestand darin, daß die Energie A eines Resonators ein atomistisches Verhalten besitzt*

¹⁾ Nach den neueren Forschungsergebnissen hat der Träger der elektrischen Erscheinungen, die sogenannte „Elektrizitätsmenge“, eine atomistische Struktur. Die Atome der Elektrizitätsmenge bezeichnet man als Elektronen. Das Elektron hat eine 1844-mal kleinere Masse μ als das Wasserstoffatom, seine elektrische Ladung („Elementareinheit der Elektrizitätsmenge“) beträgt $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ el. st. Einh. Das Verhältnis von Ladung zu Masse ist $\frac{e}{\mu} = 5,291 \cdot 10^{17}$ el. st. Einh.

und ein ganzes Vielfaches einer elementaren Menge ϵ sein muß:

$$A = n \epsilon,$$

wenn n eine ganze Zahl bedeutet. Aus thermodynamischen Gründen (Wiensches Verschiebungsgesetz) darf jedoch die elementare Energie ϵ nicht von der Schwingungszahl unabhängig, sondern muß derselben proportional sein: $\epsilon = h\nu$. Als Ausdruck der ersten Fassung der Planckschen Hypothese, die man als „Hypothese der Energiequanten“ bezeichnet, gewinnt man daher die Formel

$$A = n h \nu. \dots \dots \dots (2)$$

Hier ist h eine universelle Konstante von der Dimension einer Wirkung (Energie \times Zeit), welche daher als das „Plancksche Wirkungsquantum“ bezeichnet wird. Aus den Strahlungsmessungen von Kurlbaum, Lummer und Pringsheim erhielt Planck den numerischen Wert

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sec.}$$

Den Ausdruck für die Energie A des linearen Resonators erhält man, wenn man bedenkt, daß im Momente des Durchgangs durch den Nullpunkt ($t = 0$) nur kinetische Energie vorhanden ist. Ist μ die Masse des Elektrons:

$$A = \frac{\mu}{2} \left(\dot{x} \right)_{t=0}^2 = 2 \mu (\pi \nu x_0)^2. ^{1)}$$

Beziehung (2) liefert daher

$$2 \pi^2 \mu \nu x_0^2 = n h \dots \dots \dots (3)$$

Es sind also nur bestimmte ausgewählte Amplituden x_0 , nämlich diejenigen, welche der Formel (3) genügen, mit der Quantenhypothese verträglich.

§ 3. Hypothese der Wirkungsquanten. — Später gab Planck seiner Hypothese eine andere Fassung, welche klarer hervortreten läßt, daß die Wirkung und nicht die Energie das Unveränderliche ist. Dabei macht er Gebrauch vom mechanischen Begriff des Impulses oder der Bewegungsgröße. Bekanntlich ist bei kartesischen Koordinaten und konservativen Kräften (d. h. Kräften, welche ein Potential besitzen), der einer kartesischen Lagenkoordinate x eines Massenpunktes von der Masse μ entsprechende Impuls

$$p_x = \mu \dot{x}.$$

Aber auch unter komplizierteren Verhältnissen kann man im allgemeinen die den Lagenkoordinaten q eines Systems zugehörigen Impulse p definieren. Dabei ist durch die Kenntnis der Werte aller p und q in irgend einem Augenblicke die Bewegung des Systems vollständig und für alle Zeiten bestimmt.

Im besonderen Falle eines einzigen Freiheitsgrades kann man p leicht als Funktion von q angeben. Z. B. hat man für den linearen Resonator nach (1)

$$\frac{p_x}{2 \pi \nu \mu} = x_0 \cos 2 \pi \nu t \dots \dots \dots (4)$$

¹⁾ Durch einen Punkt wird die Ableitung nach der Zeit angedeutet: $\dot{x} = dx/dt$.

oder wenn man die Gleichungen (1) und (4) quadriert und addiert

$$\left(\frac{x}{x_0} \right)^2 + \left(\frac{p_x}{2 \pi \nu \mu x_0} \right)^2 = 1.$$

Das ist bekanntlich die Gleichung einer Ellipse von den Halbachsen $a = x_0$ und $b = 2 \pi \nu \mu x_0$. Wenn man also p_x als Ordinate, x als Abszisse aufträgt (Fig. 1), erhält man für jeden speziellen Wert von x_0 eine Ellipse, für alle möglichen x_0 eine Schar ähnlicher konzentrischer Ellipsen. Im allgemeinen Fall eines durch eine Koordinate q und den zugehörigen Impuls p bestimmten Systems wird man durch die analoge Konstruktion eine andere (nicht elliptische) Schar von Kurven erhalten, von denen jede die Bewegung des Systems für einen speziellen Wert der Energie darstellt.

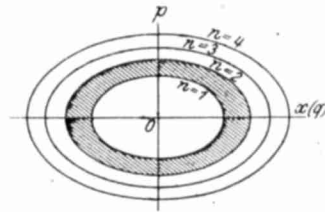


Fig. 1.

Der Planckschen Annahme zufolge sind nach Gleichung (3) nicht alle Kurven der Schar, sondern nur gewisse ausgewählte möglich. Und zwar besteht die spätere Formulierung von Planck darin, daß der Inhalt der Fläche zwischen zwei aufeinanderfolgenden quantentheoretisch zulässigen Kurven gleich dem Wirkungsquantum h sein soll. Mathematisch formuliert gibt das

$$\iint dp dq = h \dots \dots \dots (5)$$

oder
$$\int (p_n - p_{n-1}) dq = h.$$

Die Integration ist über das zwischen den beiden Kurven eingeschlossene, in der Figur für $n = 2$ schraffierte Gebiet zu erstrecken, p_n und p_{n-1} beziehen sich auf die Werte des Impulses an den Grenzkurven.

Durch Summieren der Ausdrücke

$$\int (p_1 - p_0) dq = h, \int (p_2 - p_1) dq = h, \dots \dots \dots$$

$$\int (p_n - p_{n-1}) dq = h$$

ergibt sich für die n -te quantenmäßig zulässige oder, wie wir sagen wollen „statische Bewegungsform“:

$$\int (p_n - p_0) dq = n h \dots \dots \dots (5a)$$

wenn p_0 den Impuls an der innersten statischen Kurve von kleinstem zulässigem Flächeninhalt bedeutet. Einen von Null verschiedenen Wert von p_0 darf man dann erwarten, wenn das betrachtete System aus mechanischen Gründen einen Grenzzustand besitzt, dem eben der Impuls p_0 entspricht. Beim linearen Resonator ist dies nicht der Fall, hier sind auch die kleinsten Amplituden

und Impulse bis zur vollständigen Ruhe ($p_0 = 0$) mechanisch möglich. Für solche Systeme, welche die Mehrzahl bilden, reduziert sich die Quantenbedingung (5 a) einfach auf

$$\int p dq = n h \dots \dots \dots (5b)$$

d. h. der von einer statischen Kurve umschlossene Flächeninhalt ist ein Multiplum des Wirkungsquantums h .

Es ist leicht zu sehen, daß diese Fassung der Planckschen Annahme, welche als „Hypothese der Wirkungsquanten“ bezeichnet wird, für den Fall des linearen Resonators mit der Hypothese der Energiequanten (2) übereinstimmt. In der Tat ist der Inhalt der umschlossenen elliptischen Fläche hier gleich

$$n h = \pi a b = 2 \pi^2 v m x_0^2$$

in genauer Übereinstimmung mit Formel (3).

Einer der Vorteile, welchen diese Formulierung der Quantenhypothese bot, bestand darin, daß es dabei möglich war, die erforderlichen Abänderungen der Elektrodynamik auf ein Minimum zu reduzieren, wenigstens die Absorption der Energie kontinuierlich zu gestalten und das wesentlich Neue der Auffassung in die Berechnung der statistischen Wahrscheinlichkeiten zu verlegen. Da es jedoch für das Folgende nicht darauf ankommt, ob wir die statischen Bewegungsformen als die einzigen möglichen, oder als nur in statistischem Sinne ausgezeichnet auffassen, wollen wir auf diese Fragen erst später (in § 16) zurückkommen.

Als weiteren Vorzug der zweiten Fassung erkennt man den Umstand, daß sie vom Begriff der Schwingungszahl keinen Gebrauch macht und sich daher nicht von vornherein auf periodische Bewegungen beschränkt. In der Tat ist es in der Folge gelungen, sie sowohl auf Systeme von mehreren Freiheitsgraden als auch auf gewisse Klassen nichtperiodischer Bewegungen anzuwenden.

§ 4. *Entwicklung des Gedankens der Energiequanten.* — Merkwürdig ist, daß die vom Impulsbegriff ausgehende Auffassung der Wirkungsquanten den Gedanken der Energiequanten nicht überflüssig gemacht, sondern dessen Anwendung nur an eine andere Stelle verschoben hat. In der Tat wurde dieser Begriff mit Erfolg zur Erklärung mehrerer Erscheinungen herangezogen. Besonders *Einstein*, dem wir den Ausbau der Quantentheorie nach den verschiedensten Richtungen verdanken, vertrat nachhaltig den Standpunkt, daß sich in den Wirkungen einer Strahlung von der Schwingungszahl ν das Energiequantum $h\nu$ äußern müsse. Auf diesem Wege gab er u. a. eine Darstellung der quantitativen Verhältnisse im *lichtelektrischen Effekt*: das aus einem Metall unter der Wirkung von einfallendem ultravioletten Licht (Schwingungszahl ν) ausgesandte Elektron erwirbt, nach seiner Hypothese, vom Licht die kinetische Energie $h\nu$, von der es einen Teil P für die Arbeit aufbraucht, die es zu

leisten hat, um durch die Oberfläche hindurchzutreten und den Verband der Metallatome zu verlassen. Es ergibt sich demnach für die Geschwindigkeit v eines lichtelektrischen Elektrons die Einsteinsche Gleichung (1905)

$$\frac{mv^2}{2} + P = h\nu,$$

welche sich durchaus bestätigt, und neuerdings von *R. Millikan* (1916) als eine Methode zur genauen Bestimmung des Wertes von h angewandt wurde.

Die Umkehrung dieses Gedankens, die Annahme, daß die bei einem Lichtemissionsvorgang von unbekanntem Mechanismus ausgesandte Schwingungszahl durch die zur Verfügung stehende Energie bestimmt werden könne, finden wir zum ersten Mal bei *W. Wien* und *J. Stark*. *W. Wien*¹⁾ faßt den Vorgang der Entstehung von Röntgenstrahlen durch plötzliche Bremsung von Kathodenstrahlen²⁾ in der Antikathode einer Röntgenröhre ins Auge, und stellt die Hypothese auf, daß die Schwingungszahl ν der ausgesandten Röntgenstrahlen durch die kinetische Energie T des gebremsten Elektrons nach der Beziehung

$$T = ch\nu^3 \dots \dots \dots (6)$$

bestimmt wird. Beachtenswert ist bei dieser Auffassung, daß die Größe $h\nu c$ keineswegs mit der in Form von Röntgenstrahlung emittierten Energie übereinstimmt, denn letztere beträgt, wie man berechnen kann³⁾ und sich aus Messungen ergeben hat⁴⁾, nur einen geringen Bruchteil (von der Größenordnung 0,2%) der Kathodenstrahlenenergie. *Bedingung (6) bestimmt also lediglich die Schwingungszahl der ausgesandten Strahlung, ohne etwas über deren Energiemenge auszusagen*, weshalb wir diese Gleichung als „*Frequenzbedingung*“ bezeichnen.

Diese Beziehung ist neuerdings (bis zu einer Spannung von 40 000 Volt) geprüft worden⁵⁾. Es bestätigt sich mit voller Schärfe, daß die *größte* Schwingungszahl der Röntgenstrahlen, welche durch Elektronen von einer bestimmten kinetischen Energie angeregt werden, durch Gleichung (6) gegeben ist.

Die erste Anwendung einer ähnlichen Überlegung auf das optische Spektrum geht auf *J. Stark*⁷⁾ zurück. Er betrachtet die Emission der Linien des Quecksilberspektrums und geht von der Annahme aus, daß die Vorbedingung für die

1) *W. Wien*, Gött. Nachr. S. 598, 1907.

2) Welche bekanntlich aus schnell bewegten Elektronen bestehen.

3) c bedeutet die Lichtgeschwindigkeit. Unter der Schwingungszahl ν verstehen wir hier und im Folgenden, wie dies in der Spektroskopie üblich ist, die reziproke Wellenlänge $\nu = 1/\lambda$. Genau genommen ist dies die Zahl der Schwingungen in $1/c$ Sekunden.

4) *Sommerfeld* (Münch. Ber. S. 1, 1911) hat in einer Arbeit, die auf die spätere Entwicklung der Quantentheorie von großem Einfluß war, die Wiensche Theorie modifiziert und quantitativ ausgebaut.

5) *W. Wien*, Ann. d. Phys. 18, S. 991, 1905.

6) *Duane und Hunt*, Phys. Rev. 6, S. 166, 1915.

7) *W. Steubing*, Phys. Zt. 10, S. 789, 1909.

Aussendung derselben das Vorhandensein von ionisierten Atomen (d. h. Atomen, von denen ein Elektron abgetrennt ist) und freier Elektronen im Hg-Gas sei. Das Leuchten kommt, seiner Meinung nach, durch die Wiederanlagerung eines Elektrons an das ionisierte Atom zustande. Da bei diesem Vorgang nur eine endliche Energiemenge verfügbar ist, nämlich die Energie T , welche man umgekehrt zur Entfernung des Elektrons aus dem Atom ins Unendliche aufwenden muß (die sogenannte Ionisierungsspannung), und welche aus direkten Messungen bekannt ist, schloß Stark, daß die Grenze des Quecksilberspektrums, d. h. die größte Schwingungszahl ν , deren Emission möglich ist, durch die Beziehung (6) bestimmt wird. Neuere Messungen der Ionisierungsspannung des Quecksilbers¹⁾ bestätigen die quantentheoretische Gleichung (6), die Schwingungszahl ν , die sich ergibt, bezieht sich jedoch nicht auf die Bandengrenze, sondern auf die Resonanzstrahlung des Quecksilbers (253,6 $\mu\mu$).

§ 5. Struktur der Serienformeln. Das Ritzsche Kombinationsprinzip. — Unser Zweck ist eine Übersicht über die Erfolge zu geben, die in den letzten Jahren in der Erklärung der spektralen Gesetze durch Anwendung der Quantentheorie auf die Atomistik erreicht wurden. Daher ist es nötig, zunächst einiges über die Struktur der spektralen Formeln und die modernen Anschauungen vom Bau der Atome zu sagen.

Beim Studium der Linien, aus denen ein Spektrum besteht, hat man bei gewissen Folgen dieser Linien, welche man als „Serien“ bezeichnet, ein ähnliches Aussehen und gleichmäßiges physikalisches Verhalten festgestellt und daraus auf ihre genetische Zusammengehörigkeit geschlossen. Die formelmäßige Darstellung spektraler Serien wurde bereits im Jahre 1885 durch eine Untersuchung von Balmer eingeleitet, der für die später nach ihm benannte Serie des Wasserstoffs die folgende Formel aufstellte:

$$\nu = N \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 3, 4, 5 \dots \dots \dots (7)$$

N bedeutet dabei eine Konstante, als deren bester Wert gegenwärtig 109,677,69 gilt. Von der Balmerserie, der einzigen Serie, welche der Wasserstoff im sichtbaren Spektrum besitzt, sind 29 Linien bekannt, welche in der Reihenfolge abnehmender Wellenlängen mit $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta, \dots$ bezeichnet werden. In den Spektren von Wasserstoffröhren wurden allerdings nur die ersten 13 dieser Linien gefunden, die übrigen entziehen sich der terrestrischen Beobachtung durch ihre Lichtschwäche, sind aber aus Sternspektren bekannt. Formel (7) gibt mit nichts zu wünschen übrig lassender Schärfe die Schwingungszahlen sämtlicher 29 Linien, wenn man für m die sukzessiven ganzen Zahlen von 3 bis 31 einsetzt. Neuere Untersuchungen haben übrigens gezeigt,

daß die Linien der Balmerserie nicht einfach sind, sondern in mindestens zwei sehr dicht nebeneinanderliegende Komponenten aufgelöst werden können.

Gleichfalls dem Wasserstoff wurde die astronomische Serie zugeschrieben, welche E. C. Pickering 1896 im Spektrum des Sterns ζ Puppis gefunden hatte.

$$\nu = N \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 1,5; 2,5; 3,5; \dots \dots \dots (8)$$

Wir werden sehen (§ 10), daß sie in Wirklichkeit dem ionisierten Helium angehört.

Charakteristisch für die Struktur dieser Formeln ist, daß die Schwingungszahl ν hier als Differenz zweier Terme $N/2^2$ und N/m^2 erscheint. Durch eine eingehende Analyse des damals vorhandenen experimentellen Materials zeigte nun der schwedische Physiker Rydberg im Jahre 1890, daß sich viele Seriengesetze bei verschiedenen Stoffen durch die verallgemeinerte Formel

$$\pm \nu = \frac{N}{(m_1 + \mu_1)^2} - \frac{N}{(m_2 + \mu_2)^2} \dots \dots \dots (9)$$

gut darstellen lassen. N ist dabei dieselbe Unveränderliche, welche in der Balmerischen Formel (7) auftritt, sie gewinnt also die Bedeutung einer Universalkonstanten und wird als „Rydbergsche Konstante“ bezeichnet. μ_1 und μ_2 sind zwei weitere für das betreffende Element charakteristische Konstanten, m_1 und m_2 ganze Zahlen („Ordnungszahlen“); das Vorzeichen ist so zu wählen, daß ν positiv wird. Bei festgehaltenem m_1 erhält man bereits eine Serie, wenn m_2 die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft. Nimmt man noch die Variabilität von m_1 hinzu, so können mehrere Serien durch den einzigen Ausdruck (9) dargestellt werden.

Mit zunehmender Genauigkeit der spektralen Messungen erwies sich indessen die Rydbergsche Formel als ungenügend. Die beste der später vorgeschlagenen rührt von W. Ritz her (1903), der unter Beibehaltung der Auffassung von ν als Differenz zweier Terme nur jedem der beiden Terme eine veränderte Gestalt gab. Noch größere Verdienste um die Spektroskopie erwarb sich dieser leider jung verstorbene schweizerische Gelehrte durch die Aufstellung seines sogenannten „Kombinationsprinzips“ (1908), durch welches er den Beweis erbrachte, daß die beiden Terme, als deren Differenz die Schwingungszahl erscheint, keine zufällige Eigenschaft der mathematischen Formulierung sind, sondern unabhängig von dieser einen wirklichen physikalischen Sinn, eine objektive Existenz besitzen.

Dieses Kombinationsprinzip besteht darin, daß man einen der beiden Terme, welche irgend eine Linie einer Serie ergeben, mit einem der Terme, die zu einer anderen Linie (derselben Serie oder gewisser anderer Serien desselben Elementes) gehören, kombinieren kann, derart, daß die Differenz wieder eine Spektrallinie ergibt. Auf diese Weise ist es Ritz gelungen, sowohl neue Serien aufzufinden, als auch einige Linien,

¹⁾ J. Frank und G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 512, 1914.

welche außerhalb des Seriensystems zu stehen schienen, in dasselbe einzuordnen. Z. B. in Anwendung auf die Balmerische Formel (7) hat Ritz die Existenz einer Wasserstoffserie von der Form

$$\nu = N \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 4, 5, 6 \dots \dots (7a)$$

vorhergesagt, welche im Ultraroten liegen muß. Dies konnte noch im selben Jahre (1908) durch Messungen von Paschen bestätigt werden, der für Wellenlängen in Luft (λ) und Schwingungszahlen (ν) der beiden ersten Linien die folgenden Werte angibt:

| m | λ in Å.-E. | | ν | |
|---|--------------------|---------|---------|---------|
| | beob. | ber. | beob. | ber. |
| 4 | 18751,3 | 18751,6 | 5331,58 | 5331,49 |
| 5 | 12817,6 | 12818,7 | 7799,70 | 7799,10 |

Schon etwas früher wurden von Lyman im Ultraviolett die ersten Glieder der Serie

$$\nu = N \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 2, 3, 4 \dots \dots (7b)$$

gemessen, aus der nach dem Kombinationsprinzip sowohl die Balmerische als die Ritz-Paschensche Serie hervorgehen.

In der Folge hat besonders Paschen viel mit dem Kombinationsprinzip gearbeitet, ihm haben wir die experimentelle Begründung desselben durch Auffindung und genaue Messung von Kombinationslinien in allen Serienspektren zu verdanken, sowie auch die endgültige Zusammenfassung der verschiedenen Serien eines chemischen Elementes in ein Seriensystem. Vom Standpunkt dieser Systematik und nach Analogie mit anderen Elementen müßte man zu der Pickering'schen Serie (8), die man dem Wasserstoff zuschrieb, noch eine andere mit der Formel

$$\nu = N \left(\frac{1}{1,5^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 2, 3, 4 \dots \dots (8a)$$

erwarten, worauf bereits Rydberg hingewiesen hatte. Die Grundlinie dieser Serie wurde mit der Linie $\nu = 4687,88$ (ber. $\nu = 4687,90$) im Spektrum gewisser Fixsterne identifiziert, aber erst im Jahre 1912 gelang es Fowler, diese Serie in der terrestrischen Emission zu beobachten. Im Lichte der elektrischen Entladung in einer mit einem Gemisch von Wasserstoff und Helium gefüllten Geißleröhre erhielt er drei Linien der Serie (8), vier der Serie (8a) und drei Linien der ultravioletten Serie

$$\nu = N \left(\frac{1}{1,5^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 2,5; 3,5; 4,5; \dots \dots (8b)$$

Die beobachteten Schwingungszahlen waren um ein Geringes größer als die nach den Formeln (8a, b) berechneten. Bemerkenswert ist, daß es unmöglich war, diese Linien in reinem Wasserstoff zu erzeugen, und sich ein Zusatz von Helium als unbedingt nötig erwies.

§ 6. Das Rutherford'sche Atommodell. — Seit die Physik zu der Erkenntnis gelangt ist, daß elektrische Ladungen innerhalb des Atoms eine

wesentliche Rolle spielen, hat es nicht an Versuchen gefehlt, Atommodelle zu konstruieren. Das beliebteste Modell war lange Zeit die von Lord Kelvin (1902) stammende sogenannte „Aepinuskugel“: Die positive Elektrizität ist kontinuierlich mit konstanter Dichte über das ganze (kugelförmige) Atom ausgebreitet; im Innern dieser Kugel befinden sich Elektronen in solcher Anzahl, daß ihre Gesamtladung gerade die positive Ladung der Kugel neutralisiert. Dies Modell bot den Vorteil, daß die Elektronen in demselben eine statische Gleichgewichtslage haben, so daß man nicht von vornherein ihren Bewegungszustand in Betracht zu ziehen brauchte. Es blieb allerdings unklar, welche Kräfte die positive Elektrizität der Kugel zusammenhalten. Besonders von J. J. Thomson wurde dieses Modell weitgehenden atomistischen Betrachtungen zu Grunde gelegt. Von seinen Resultaten ist für uns hauptsächlich das folgende von Wichtigkeit: Die Anzahl x der Elektronen in einem Atom ist ungefähr gleich der Hälfte des Atomgewichts M . Von den verschiedenen physikalischen Erscheinungen, welche Thomson übereinstimmend zu diesem Resultat geführt haben, ist die Zerstreuung von Röntgenstrahlen an verschiedenen Stoffen hervorzuheben: die sich hieran knüpfenden Überlegungen haben nämlich einzig die Annahme, daß im Atom Elektronen vorhanden sind, zur Voraussetzung und sind von der Art der Bindung derselben unabhängig. Daher bleibt das Thomsonsche Ergebnis über die Elektronenzahl auch für beliebige andere Atommodelle gültig.

Andererseits wurde verschiedentlich mit der Vorstellung gearbeitet, das Atom sei aus diskreten positiven Bestandteilen und Elektronen aufgebaut, welche sich gegenseitig mit Coulombschen Kräften beeinflussen und nach Art eines Planetensystems umeinander bewegen¹⁾; denn ein statisches Gleichgewicht ist bei Kräften, die mit dem umgekehrten Quadrat der Entfernung wirken, unmöglich. Erst vor wenigen Jahren (1911) hat ein scheinbar unbedeutendes experimentelles Ergebnis es Rutherford ermöglicht, die Frage zu Gunsten dieser letzteren Klasse von Atommodellen zu entscheiden. Auf seine Veranlassung hatten nämlich Geiger und Marsden (1909) die Ablenkung von α -Strahlen²⁾ von ihrer geradlinigen Bahn beim Durchgang durch dünne Blättchen verschiedener Stoffe untersucht und festgestellt, daß in einem Bruchteil der Fälle auch sehr große (größer als 90°) Ablenkungswinkel als Resultat des Zusammenstoßes der α -Partikel mit einem einzigen Atom vorkommen. Damit eine so er-

¹⁾ Schon vor der Entdeckung des Elektrons faßte F. Richarz (1894) das Molekül als System von zwei einander umkreisenden Planeten (positives und negatives Ion) auf.

²⁾ Die α -Strahlen werden von radioaktiven Substanzen ausgesandt und bestehen aus mit großer Geschwindigkeit abgeschleuderten Heliumatomen, welche eine positive Ladung (von zwei Elementarheiten) tragen.

hebliche Abweichung zustande kommt, muß das α -Teilchen beim Durchgang durch das Atom eine entsprechend starke (elektrische) Abstoßung erfahren, und die Diskussion der Verhältnisse im Kelvinschen Modell zeigt, daß die hier vorhandenen elektrischen Felder für die Erklärung dieses Effektes viel zu gering sind. Genügend starke Feldstärken sind nur dann möglich, wenn die gesamte positive Ladung des Atoms, die ja nach den erwähnten Arbeiten von Thomson schon ungefähr bekannt war, auf einen sehr kleinen Raum, den sogenannten positiven „Kern“ konzentriert ist.

Unter dieser Annahme konnte Rutherford berechnen, daß die Anzahl der um einen Winkel φ von der Geraden abgelenkten α -Teilchen den folgenden Größen proportional ist: 1. $\sin^{-4}(\varphi/2)$ (oder φ^{-4} für kleine φ); 2. der Zahl der Atome pro Volumeneinheit der zerstreuen Substanz; 3. der Schichtdicke d der letzteren (solange d klein ist); 4. dem Quadrat der Kernladung E ; 5. dem umgekehrten Quadrat der kinetischen Energie der α -Partikel. Mit Hilfe des 4. Resultats war es möglich, aus dem vorliegenden experimentellen Material die Kernladungen $E = ze$ zu berechnen, und es ergab sich in Übereinstimmung mit Thomson, daß z ungefähr der Hälfte des Atomgewichtes M gleich ist:

$$z = \frac{M}{2} \dots \dots \dots (10)$$

Durch erneute Versuche von Geiger und Marsden (1913) wurden die Rutherford'schen Folgerungen in allen Einzelheiten geprüft und als mit der Erfahrung übereinstimmend befunden. Die plötzlichen Ablenkungen nach dem Zusammenstoß werden besonders augenfällig in Gasen. Es gelingt hier nämlich nach einer von C. T. R. Wilson angegebenen Methode, den Weg der α -Teilchen sichtbar zu machen und zu photographieren (Fig. 2). Man bemerkt gegen das Ende der sichtbaren Bahn (Reichweite) einzelner Teilchen, wo ihre Geschwindigkeit bereits geschwächt ist, einen mehr oder minder scharfen Knick, welcher eben das Resultat eines besonders zentralen Zusammentreffens mit einem Gasatom ist.

Auf diese Weise gelangt man zur „Kerntheorie der Atome“, die man auch als Sonnentheorie bezeichnen könnte: Das Atom besteht aus einem Kern, in dem die gesamte positive Ladung ($E = ze$) und nahezu die ganze Masse des Atoms konzentriert ist, und einer Wolke von z Elektronen, welche sich in engeren und weiteren Bahnen nach Art von Planeten um den Kern bewegen. Für das Verhalten eines solchen Sonnensystems gegenüber einem andern, d. h. für die chemischen Eigenschaften des Atoms ist in erster Linie die Verteilung der peripheren Elektronen maßgebend, ebenso wird das optische Spektrum im wesentlichen durch die Peripherie bestimmt. Aber auch von den inneren Elektronen, die sich eng um den Kern bewegen, erhalten wir Kenntnis durch die

Röntgenspektren der Elemente, worauf wir noch in § 14 zu sprechen kommen.

Die Differenz der Atomgewichte benachbarter Elemente im periodischen System beträgt im Durchschnitt zwei Einheiten, dem entspricht nach der ungefähren Beziehung (10) eine Zunahme der Kernladung z um eine Elementareinheit beim Übergang von einem Element zum nächsten. Es liegt die Auffassung nahe (van den Broek 1913), daß die Stellung im periodischen System nicht durch das Atomgewicht, sondern durch die Kernladung, oder wie man sich vielfach ausdrückt, die Ordnungszahl z des Elementes bestimmt wird. Man braucht dazu nur anzunehmen, daß durch die Kernladung bereits die ganze Verteilung der Elektronen um den Kern und der Charakter ihrer Bahnen bestimmt ist, was, wie wir gesehen haben,

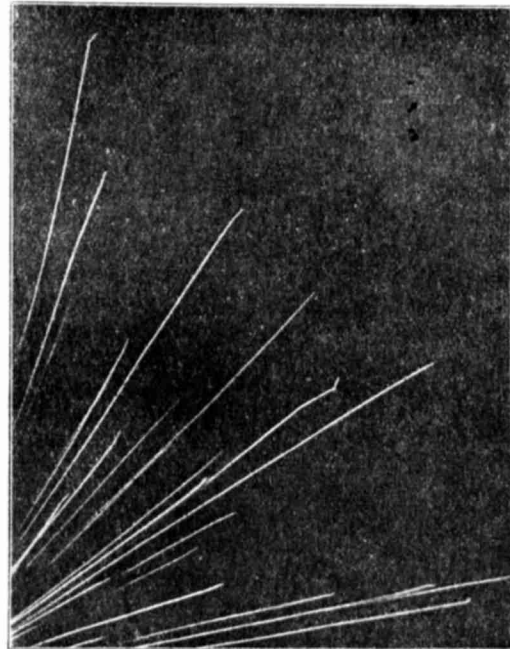


Fig. 2.

alle chemischen und physikalischen Eigenschaften des Atoms festlegt. Das Atomgewicht läuft nur ungefähr der Ordnungszahl parallel, und daraus erklärt es sich, daß an verschiedenen Stellen des periodischen Systems (Ar—K, Co—Ni, Te—J) die Reihenfolge der Atomgewichte dem chemischen Verhalten nicht entspricht. Der einwandfreie Beweis, daß die Kernladung der Atome von Stelle zu Stelle im periodischen System um eine Einheit zunimmt, wurde indessen erst später mit Hilfe der Röntgenspektren (vgl. § 14) erbracht. Nach unseren heutigen Kenntnissen besteht Wasserstoff aus einem einwertigen Kern ($z = 1$) und einem Elektron, Helium aus einem zweiwertigen Kern ($z = 2$) und zwei Elektronen usw. bis zum Uran, welchem die Ordnungszahl $z = 92$ entspricht. Im ganzen sind uns

noch sechs Elemente (Ordnungszahlen: 43, 61, 72, 75, 85, 87) unbekannt.

Aus den Messungen über die Ablenkbarkeit der α -Strahlen konnte Rutherford auch eine obere Grenze für die Dimensionen des Kernradius angeben, der sich (für Gold) zu $3 \cdot 10^{-12}$ cm ergab¹⁾. Das ist im Verhältnis zur Größenordnung des Atoms (10^{-8} cm) eine so kleine Größe, daß man den Kern für die Berechnung der von ihm ausgehenden Kraftfelder als punktförmig ansehen kann. Trotzdem zwingen uns die radioaktiven Erscheinungen, dem Kern der schweren Elemente eine mehr oder weniger komplexe Struktur zuzuschreiben: Bekanntlich entsteht ein neues Element aus einer radioaktiven Muttersubstanz, entweder durch Aussendung eines α -Strahls (Heliumkern) oder eines β -Strahls (Elektron). Der Chemismus der entstehenden Produkte wird von der Fajans-Soddischen Regel (1913) beherrscht, nach welcher bei allen α -Umwandlungen eine Verschiebung zu der zweitniedrigeren Gruppe des periodischen Systems, bei allen β -Umwandlungen zur nächsthöheren Gruppe stattfindet. Vom eben dargelegten Standpunkt kann man das auch so aussprechen: Bei einer α -Umwandlung nimmt die Kernladung um zwei Einheiten ab, bei einer β -Umwandlung um eine Einheit zu. Diese Verhältnisse erklären sich zwanglos durch die Annahme, daß sowohl die α -Strahlen (die zwei positive Elementarladungen tragen) wie die β -Strahlen (mit einer negativen) aus dem Kern stammen. Der Kern ist demnach wenigstens in radioaktiven Atomen ein komplexes Gebilde, zu dessen Bausteinen Elektronen und Heliumkerne gehören.

II. Abschnitt.

Systeme mit einem Freiheitsgrad.

§ 7. Anwendung der Wirkungsquanten auf das Rutherford'sche Atommodell. — Die Anwendung der Quantenlehre auf die Atomistik verdanken wir dem jungen dänischen Physiker Niels Bohr (1913). Seine Theorie verwertet in einer äußerst geschickten Art die in den §§ 2—6 besprochenen Elemente und trifft in so weitgehender Weise das Richtige, daß man sie als Markstein und Wendepunkt der ganzen Atomlehre bezeichnen kann. Der Planckschen Quantentheorie wurde durch sie ein neues, weites Anwendungsgebiet eröffnet, auf welchem wir trotz der Kürze der seither verflossenen Zeit schon über eine Reihe gesicherter theoretischer Kenntnisse verfügen.

Nach § 6 besteht das Wasserstoffatom aus einem einwertigen Kern und einem Elektron. Wir wollen ein etwas allgemeineres Gebilde ins Auge fassen, nämlich einen Kern von der Ladung $+ze$, um welchen ein einziges Elektron kreist (Fig. 3a). Man nennt ein solches System „wasserstoffähnlich“; wenn z von 1 verschieden ist, entspricht es nicht dem Normalzustand irgend

¹⁾ Aus weniger sicheren Voraussetzungen berechnet C. G. Darwin für Wasserstoff und Helium als obere Grenze des Radius $1,7 \cdot 10^{-13}$ cm.

eines Atoms, denn um elektrisch neutral zu sein, fehlen ihm $z-1$ Elektronen. Es ist also ein Atom, von dem $z-1$ Elektronen abgetrennt sind, oder, wie man sagt, ein $(z-1)$ -fach ionisiertes Atom. Wir wollen versuchen, in ähnlicher Weise, wie wir dies in §§ 2, 3 für den linearen Resonator getan haben, aus allen mechanisch möglichen Bewegungen des Elektrons nur gewisse quantentheoretisch zulässige herauszufinden. Dabei ergibt sich jedoch gegenüber dem dort betrachteten Fall ein wesentlicher Unterschied: In beiden Fällen geben die von einer elektrischen Ladung ausgeführten Schwingungen zu einer Ausstrahlung von Energie Veranlassung. Während aber bei quasi-elastischer Bindung die Bewegung des Elektrons mit konstanter, vom Energieinhalt unabhängiger Schwingungszahl erfolgt, ist dies bei Newtonschen Kräften nicht der Fall, der Energieverlust ändert vielmehr mit den Dimensionen der Bahn auch alle übrigen Konstanten der Bewegung. Um diese Schwierigkeit hinwegzuräumen, setzt sich Bohr in bewußten Gegensatz zur Elektrodynamik: er nimmt einfach an, daß in den quantenmäßig ausgezeichneten („statischen“) Bahnen, auf die es uns schließlich ankommt, Strahlung nicht stattfindet. daß aber trotzdem

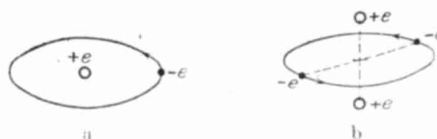


Fig. 3.

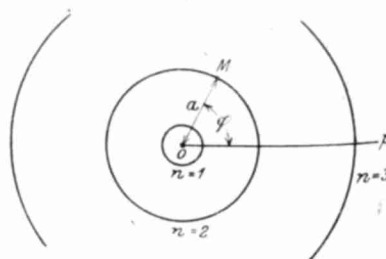


Fig. 4.

die wechselseitige Anziehung von Kern und Elektron nach den Gesetzen der Elektrostatik vor sich geht. Die große Kühnheit dieser Annahme wird durch den glänzenden Erfolg gerechtfertigt.

Von diesem Standpunkt ist die Bewegung eines einzelnen Elektrons um einen Kern periodisch, und es ist nicht schwer, die Plancksche Bedingung (56) auf diesen Fall anzuwenden, wenn man ihn dadurch zu einem System mit einem Freiheitsgrad macht, daß man nur kreisförmige Bahnen in Betracht zieht¹⁾. Die Lage M des Planeten auf dem Kreise ist dann nämlich durch eine einzige Koordinate bestimmt, als welche wir z. B. den Winkel φ wählen können, den der Fahrstrahl zum Elektron mit einer festen Richtung op einschließt (Fig. 4). Dabei überwiegt die

¹⁾ Bohr hatte bereits einen Vorläufer in Nicholson (1912).

Masse des Kerns diejenige des Elektrons (μ) in solchem Maße, daß man mit guter Annäherung den Kern als unendlich schwer ansehen und ihn durch ein festes Anziehungszentrum ersetzen kann. Mit dieser Annäherung wollen wir uns in diesem und dem nächsten §§ begnügen, und auf die Mitbewegung des Kerns erst in § 10 eingehen.

Es sei a der Radius der Kreisbahn, welche das Elektron um das feste Zentrum beschreibt und v die Geschwindigkeit in derselben, es sei ferner wie früher $-e$ die (negative) Ladung des Elektrons, die positive des Kerns $+e$. Bei Kreisbewegung muß die Zentrifugalkraft der Newtonschen Anziehung gerade die Wage halten, was zu folgender Beziehung zwischen Radius und Geschwindigkeit führt

$$\frac{\mu v^2}{a} = \frac{ze^2}{a^2}, \text{ oder } \mu v^2 = \frac{ze^2}{a} \dots (11)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung erhält man für die Gesamtenergie A des Elektrons, die sich aus kinetischer und potentieller Energie zusammensetzt

$$A = \frac{1}{2} \mu v^2 - \frac{ze^2}{a} = -\frac{ze^2}{2a} \dots (12)$$

während sich für die Winkelgeschwindigkeit

$$\dot{\varphi} = \frac{v}{a} = e \sqrt{\frac{z}{\mu a^3}} \dots (13)$$

ergibt.

Nach der gewöhnlichen Mechanik sind alle Werte des Radius a und daher nach (12) auch (alle negativen) der Energie möglich. Wir wollen nun die Plancksche Quantenbedingung

$$\int p dq = nh$$

anwenden, um unter diesen Bahnen eine Auswahl zu treffen. Die Lagenkoordinate (q) ist hier der Winkel φ , und der ihm zugeordnete Impuls p_φ ist nach den Regeln der Dynamik das sogenannte *Winkelmoment der Bewegungsgröße* $p_\varphi = \mu a v$, also eine konstante Größe. Die Integration ist über den ganzen Variabilitätsbereich der Veränderlichen φ zu erstrecken, also von 0 bis 2π . Hiernach erhält man

$$nh = \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = 2\pi \mu a v \dots (11)$$

Aus dieser Gleichung und der Beziehung (11) gewinnt man durch Eliminieren von v

$$a_n = \frac{h^2}{4\pi^2 z \mu e^2} n^2, \dots (14)$$

und das liefert in (12) und (13) eingesetzt

$$A_n = -\frac{2\pi^2 z^2 \mu e^4}{h^2} \frac{1}{n^2}, \quad \dot{\varphi}_n = \frac{8\pi^3 z^2 \mu e^4}{h^3} \frac{1}{n^3} \dots (15)$$

Wir haben also aus allen mechanisch möglichen a und A eine Reihe *diskreter* quantenmäßig zulässiger Werte ausgewählt. D. h. das Elektron kann nicht in jeder beliebigen Entfernung vom Kern kreisen, sondern nur in einer der durch den Ausdruck (14) definierten statischen Bahnen. Wir sehen, daß mit wachsender Quantenzahl n die Abstände benachbarter statischer Bahnen im-

mer größer werden (die ersten Bahnen sind in Fig. 4 eingezeichnet). Umgekehrt ist es mit den statischen Energiestufen (15); diese liegen mit wachsendem n immer dichter und häufen sich gegen den Wert $A=0$ (d. h. $a=\infty$).

§ 8. *Die Bohrsche Frequenzbedingung.* — Die Bewegung des Elektrons in einer statischen Bahn, welche nach Obigem *ohne Energieabgabe* vor sich geht, bildet nach dem Gedanken von Bohr einen Normal- oder Gleichgewichtszustand des Atoms. Wird es durch irgend eine Störung aus einer solchen Bahn geworfen, so trachtet es, sofort auf einer andern ins Gleichgewicht zu kommen. Diese Endbahn muß natürlich eine kleinere Energie haben als der Anfangszustand, da ein System ohne äußere Einflüsse nur Energie (durch Strahlung) abgeben, nicht aber gewinnen kann. Bohr macht die Annahme, daß ein Atom nur während eines solchen Überganges des Elektrons von einer statischen Bahn auf eine andere zu strahlen vermag, und es entsteht die Frage, wodurch dabei die Wellenlänge der ausgesandten Strahlung bestimmt wird. Stellt man sich auf den in § 4 skizzierten Wien-Starkschen Standpunkt, so ist für die emittierte Schwingungszahl die verfügbare Energie maßgebend. Wenn man also die Energien der Anfangs- und Endbahn mit A_m und A_n bezeichnet, erhält man in Analogie mit der Gleichung (6)

$$ch\nu = A_m - A_n \dots (16)$$

Das ist in der Tat die zweite Hypothese, welche Bohr neben der Planckschen Quantenbedingung in seiner Theorie benutzt¹⁾. Wir wollen sie im Folgenden als „Bohrsche Frequenzbedingung“ bezeichnen.

Man sieht, daß diese Hypothese auch dem Ritzschen Kombinationsprinzip § 5 gerecht wird und eine zwanglose physikalische Deutung desselben enthält. In der Tat stellt sich eine Schwingungszahl nach Formel (16) als Differenz zweier Terme dar, welche physikalisch die Energien zweier statischer Bahnen bedeuten. Da der Übergang eines Elektrons zwischen zwei beliebigen statischen Bahnen (in Richtung abnehmender Energie) möglich sein soll, so kann man auch jeden Term mit jedem anderen kombinieren.

§ 9. *Erklärung der einfachsten Seriengesetze.* — Wenden wir uns wieder dem Falle des wasserstoffähnlichen Atoms zu, so brauchen wir nur den bereits gefundenen Ausdruck (15) für die Energie in (16) einzusetzen, um die Darstellung einer Anzahl der in § 5 erwähnten Serien zu erhalten:

$$\nu = \frac{2\pi^2 z^2 \mu e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = N z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \dots (17)$$

Wenn man $n=2$ setzt, stimmt dies der Form nach mit der Balmerischen Formel (7) überein.

¹⁾ Es liegt uns fern, zu behaupten, daß Bohr die Arbeiten von Wien und Stark wirklich gekannt und benutzt hat. Wir hielten es jedoch für zweckmäßig, in unserer Darstellung an bereits vorhandene Anschauungen anzuknüpfen.

Aber auch numerisch erweist sich der Faktor N mit der Rydbergschen Konstanten übereinstimmend, wenn man für die Konstanten μ , e , h die genauesten zurzeit aus anderen Erscheinungen bekannten Werte einsetzt. Am besten verfährt man dabei in der Weise, daß man N so schreibt:

$$N = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^3 c} = \frac{2\pi^2}{c} \cdot \frac{\mu}{e} \cdot \left(\frac{e}{h}\right)^3 \dots (18)$$

Die Verhältnisse $\frac{e}{\mu}$ ($= 5,2908 \cdot 10^{17}$, Fortrat 1912) und $\frac{h}{e}$ ($= 1,370 \cdot 10^{-17}$, Warburg und Müller 1915) lassen sich nämlich viel genauer bestimmen, als die Konstanten selbst. Das ergibt für N den numerischen Betrag

$$N = 110\,100,$$

der auf etwa 1,5 % genau sein müßte; wir sehen, daß er wirklich mit dem experimentellen (§ 5) 109 677,69 innerhalb der angegebenen Genauigkeitsgrenze übereinstimmt. Gegenwärtig verfährt man umgekehrt und benutzt die optischen Daten zur schärfsten Bestimmung der Universal-konstanten (vgl. § 13).

Der Kern des Wasserstoffatoms ist einwertig, daher hat man für dieses Gas in (17) $\kappa = 1$ zu setzen, und diese Formel ergibt für $n=1$, $n=2$, $n=3$ die drei Serien (7b), (7), (7a) des Wasserstoffs. D. h. die Linien der ultraroten Ritz-Paschenschen Serie werden beim Überspringen des Elektrons aus irgendeiner äußeren Bahn ($m=2, 3, 4 \dots$) in die erste, dem Kern nächste ($n=1$)^a emittiert. Die Linien der Balmerserie entstehen während des Übergangs in die zweite statische Bahn, die der ultravioletten Lymanischen Serie während des Überganges in die dritte.

Ein solcher Mechanismus der Entstehung der Linien macht es verständlich, warum in Geißleröhren nur die 12 ersten Linien der Balmerserie zu beobachten sind: Für das Auftreten der zur Ordnungszahl m gehörenden Linie ist es Vorbedingung, daß in einem Bruchteil der Atome das Elektron in der m -ten Bahn kreist. Es können sich aber offenbar um so leichter Bahnen von großem Radius ausbilden, je weniger dicht das Gas ist, je seltener also die Sphäre eines Atoms von benachbarten Atomen und Molekülen gestört wird. Es ist daher anzunehmen, daß der Gasdruck in den Teilen der Fixsternatmosphäre, welche 29 Linien aussenden, wesentlich kleiner ist als der in Geißleröhren gebräuchliche Druck.

§ 10. *Mitbewegung des Kerns.* — Wir haben bereits in § 7 erwähnt, daß andere Atome als die des Wasserstoffs nur in ionisiertem Zustande die Voraussetzungen der Formeln (15) und (17) erfüllen. Z. B. würde sie für einfach ionisiertes Helium, d. h. für ein Atom, das aus dem zweiwertigen Heliumkern ($\kappa=2$) und nur einem Elektron besteht, während das zweite abgetrennt ist, gelten. Man erhält in diesem Falle aus (17)

$$\nu = 4N \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

was man auch so schreiben kann:

$$\nu = N \left(\frac{1}{\left(\frac{n}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{m}{2}\right)^2} \right).$$

Wir sehen, daß diese Formel die Serien (8a, b) des § 5 in sich enthält, welche dem Wasserstoff zugeschrieben wurden. In der Tat, für $n=3$ folgt der die Rydbergsche (8a) und Fowlersche (8b) Serie umfassende Ausdruck:

$$\nu = N \left(\frac{1}{1,5^2} - \frac{1}{\left(\frac{m}{2}\right)^2} \right), \quad m = 4, 5, 6, \dots (19)$$

für $n=4$ eine Formel:

$$\nu = N \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\left(\frac{m}{2}\right)^2} \right), \quad m = 5, 6, 7, \dots (20)$$

welche außer den Linien der Pickeringserie (8) für ganzzahlige m eine Reihe anderer ergibt, welche mit den Wasserstofflinien der Balmerserie (7) zusammenfallen und deshalb von Pickering nicht erwähnt wurden.

Daß die beobachteten Serien (8, 8a, b) ihre Entstehung nicht Wasserstoff, wie man früher glaubte, sondern Helium verdanken, wie es die eben dargelegte Theorie fordert, hat sich vollauf bestätigt. Wir haben schon erwähnt, daß Fowler einen Zusatz von Helium zum Wasserstoff für die Erzeugung desselben unbedingt nötig fand; im Sommer 1914 konnten dann Paschen und Bartels diese Linien in reinem Helium beobachten. Aber schon Bohr selbst hat auf einen Umstand hingewiesen, der einen noch schlagenderen Beweis für die Richtigkeit seiner Auffassung beibringt: Wir wissen bereits, daß die Linien der Fowlerschen Serie der Formel (8b) nicht ganz streng genügen, diese Abweichung erklärt sich vollständig, wenn man die Rechnung etwas strenger durchführt und die Mitbewegung des Kerns berücksichtigt.

In Wirklichkeit ist der Kern kein festes Zentrum, sondern hat eine endliche Masse M , weshalb Elektron und Kern Kreise um ihren gemeinsamen Schwerpunkt beschreiben. Die Radien der beiden Bahnen verhalten sich bekanntlich umgekehrt proportional den Massen μ und M . In die Quantenbedingung (11') ist nunmehr an Stelle von p_{φ} die Summe der Winkelmomente der Bewegungsgrößen von Kern und Elektron einzuführen, und man erhält nach einer analogen Zwischenrechnung für die Energie die gleiche Formel (17), in der jedoch die Größe N nicht mehr durch den Ausdruck (18) gegeben ist, sondern auch von M abhängt:

$$N = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^3 c} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\mu}{M}} \dots (21)$$

Bezeichnen wir den früheren Ausdruck, den wir erhielten, indem wir die Masse M als unend-

lich groß gegen μ ansahen, mit N_∞ , so schreibt sich:

$$N = \frac{N_\infty}{1 + \frac{\mu}{M}} \dots \dots \dots (21^1)$$

Demnach ist die Rydbergsche Zahl streng genommen keine universelle Konstante, sondern wechselt, wenn auch sehr schwach, von Element zu Element. Die größten Abweichungen von N_∞ finden gerade für Wasserstoff und Helium statt, da für diese beiden Elemente das Verhältnis μ/M den größten numerischen Wert annimmt.

Die neuesten Messungen von Paschen (1916) ergaben die Rydbergsche Zahl

$$N_H = 109\,677,69, \quad N_{He} = 109\,722,14 \dots (22)$$

Setzt man e, h, M_H und M_{He} als bekannt voraus, so kann man mit Hilfe dieser Zahlen $e/\mu c$, μ/M_H und N_∞ berechnen. Man erhält $e/\mu c = 1,76 \cdot 10^7$, $M_H/\mu = 1844$, $N_\infty = 109\,737,16$.

Der beste, direkt experimentell (aus Messungen am Zeemaneffekt) gefundene Wert für $e/\mu c$ ist, wie bereits erwähnt, $1,76 \cdot 10^7$, die Übereinstimmung also eine vollständige.

Dieser neue Triumph der Bohrschen Theorie war auf das Urteil der Fachgenossen von entscheidendem Einfluß. Früher verhielt sich die Mehrzahl derselben reserviert; man gab allgemein zu, daß es Bohr gelungen war, die Rydbergsche Konstante aus den Universalgrößen e, μ, h aufzubauen, glaubte aber, daß sein Atommodell dabei eine mehr zufällige Rolle gespielt habe, und hielt dessen Leistungsfähigkeit mit diesen Ergebnissen für erschöpft. Daß man durch Steigerung der Genauigkeit der Rechnungen neue wichtige Resultate erzielen kann, zeigte, daß es sich nicht nur um eine oberflächliche Analogie handelt, und regte verschiedene Physiker an, es in der Atomtheorie mit noch tiefer gehenden Anwendungen der Himmelsmechanik zu versuchen.

Kurz erwähnen wollen wir noch, wie nach der Meinung von Bohr das Wasserstoffmolekül gebaut sein muß. Dasselbe (H_2) besteht aus zwei Atomen, enthält also zwei positive Kerne und zwei Elektronen. Die Anordnung dieser Bestandteile ist in Fig. 3b wiedergegeben: Die beiden Elektronen bewegen sich in einem (in der Figur ausgezogenen) Kreis um die Verbindungslinie der beiden Kerne als Achse. Die quantentheoretisch zulässigen Dimensionen des Moleküls lassen sich in derselben Weise berechnen, wie die des Atoms (§ 7), und man erhält für den Radius des innersten Kreises, den die Elektronen beschreiben können, und welcher dem Normalzustand des nicht leuchtenden Gases entspricht:

$$a' = 0,504 \cdot 10^{-8} \text{ cm}, \dots \dots \dots (23^1)$$

während Formel (14) für das Atom einen nur wenig verschiedenen numerischen Wert liefert:

$$a = 0,528 \cdot 10^{-8} \text{ cm}. \dots \dots \dots (23)$$

Der halbe Abstand zwischen den beiden Kernen verhält sich zum Radius a' wie $1:\sqrt{3}$.

Der Wert (23¹) steht in guter Übereinstimmung

mit den Ergebnissen der kinetischen Gastheorie. Eine weitere Bestätigung des Bohrschen Molekelmodells verdanken wir Debye (1915), der die Dispersion eines aus solchen Gebilden bestehenden Gases untersuchte und beim Vergleich mit den an Wasserstoff gemessenen Dispersionswerten eine volle Übereinstimmung fand.

III. Abschnitt.

Systeme mit mehreren Freiheitsgraden.

§ 11. Erweiterung der Quantenbedingungen auf mehrere Freiheitsgrade. — Die Frage, wie die Plancksche Bedingung (5) auf Systeme mit mehreren Freiheitsgraden zu erweitern ist, wurde von Poincaré auf dem Brüsseler Quantenkongreß im Jahre 1911 aufgeworfen, aber erst vier Jahre später gleichzeitig von M. Planck und A. Sommerfeld bis zu einem gewissen Grade beantwortet. Während Planck dabei von allgemeinen statistischen Betrachtungen ausging, hatte Sommerfeld von vornherein die Anwendung auf das Bohrsche Atommodell im Auge. Da wir in den nächsten Paragraphen einige Spezialfragen besprechen wollen, für deren Behandlung sich die Sommerfeldschen Ansätze glänzend bewährt haben, schließen wir uns zunächst dieser Betrachtungsweise an. Auf Plancks nur formal von derselben verschiedene Theorie werden wir später (§ 16, 17) zurückkommen.

Sommerfeld ging von der Tatsache aus, daß die Linien der Balmerreihe nicht einfach sind, sondern bei Untersuchung mit Spektralapparaten von sehr starker Auflösung sich als mindestens doppelt erweisen. Da sich nach der Bohrschen Theorie (§ 8) eine Spektrallinie aus der Kombination zweier statischer Bahnen ergibt, schloß Sommerfeld, daß mehr statische Bahnen vorhanden sein müssen, als die Bohrsche Formel (17) angibt; und das veranlaßte ihn, auch die Möglichkeit elliptischer Bahnen in Betracht zu ziehen.

Unter der Wirkung eines Newtonschen Anziehungszentrums beschreibt ein Körper im allgemeinen eine Ellipse (Keplerellipse), in deren Brennpunkt sich das Zentrum befindet. Es handelt sich also darum, unter allen möglichen elliptischen Bahnen, welche ein Elektron nach der Mechanik beschreiben kann, die quantenmäßig zulässigen oder statischen herauszufinden. Eine Ellipse wird nun nach Größe und Gestalt durch zwei Konstanten (etwa große und kleine Halbachse) bestimmt, und daher braucht man, um sie festzulegen, auch zwei Quantenbedingungen. Es sei die Lage des Elektrons in der Bahnebene durch die Polarkoordinaten r, φ mit dem Kern (den wir wieder als festes Zentrum ansehen) als Ursprung bestimmt. Sommerfeld übernimmt nun die Quantenbedingung

$$\int \dot{p}_\varphi d\varphi = n \cdot h, \dots \dots \dots (24)$$

die sich bei Bohr bewährt hatte, und ergänzt sie durch die analoge Beziehung

$$\int p_r dr = n' h, \dots (24)$$

unter p_r den dem Radiusvektor r zugeordneten Impuls verstanden („Was dem φ recht ist, ist dem r billig“). Beide Integrale sind über sämtliche Punkte der Bahn, also über eine Periode der Bewegung zu erstrecken.

Allgemeiner, wenn ein System durch f Lagenkoordinaten q_1, q_2, \dots, q_f und f ihnen zugeordnete Impulse p_1, p_2, \dots, p_f bestimmt wird, muß man nach Sommerfeld f Bedingungen von der Form

$$\int p_i dq_i = n_i h, \quad i = 1, 2, 3, \dots, f \quad (25)$$

ansetzen. Da p_i und dq_i stets das gleiche Vorzeichen haben, so folgt aus dieser Definition, daß die n_i stets positive ganze Zahlen sind.

Das Resultat, welches die Bedingungen (24), (24') für die Halbachsen der statischen Keplerellipsen ergeben, besteht in Folgendem:

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} (n + n')^2, \quad b = a \frac{n}{n + n'} \quad (26)$$

Bei gegebener Summe der Quantenzahlen $n + n'$ ist also a konstant, b veränderlich, und zwar ist das Verhältnis b/a ein echter Bruch mit

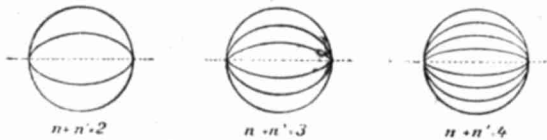


Fig. 5a, b, c.

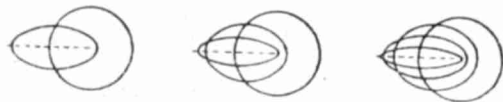


Fig. 6a, b, c.

dem Nenner $n + n'$. Für die Werte der Quantensumme $n + n' = 2, 3, 4$ sind die möglichen Ellipsen in der Fig. 5 dargestellt. Dabei ist diejenige Bahn, welche in eine doppelt durchlaufene gerade Linie ausartet ($b = 0, n = 0$), punktiert angedeutet, denn in einer solchen Bahn müßte das Elektron mit dem Kern zusammenstoßen, und man kann sie daher als unmöglich ansehen. Deshalb ist die Zahl der wirklich zustandekommenden Bahnen in jedem Falle gleich $n + n'$. Es ist zu bemerken, daß die Ellipsen zum Kern in Wirklichkeit konfokal angeordnet sind (Fig. 6) und nicht konzentrisch, wie sie der Übersichtlichkeit wegen in der Fig. 5 eingezeichnet sind.

Der Zweck von Sommerfeld war also insofern erreicht, als er eine wesentlich größere Zahl von statischen Bahnen erhielt. Trotzdem war das Resultat zunächst eine Enttäuschung, denn die Vermehrung der Bahnen war von keiner Vermehrung der Energiestufen begleitet. Die Energie der Keplerellipse ist nämlich eine Funktion der großen Achse allein, also für sämtliche Bahnen

einer jeden unserer Figuren (5a, b, c) die gleiche. Sie drückt sich durch die Formel aus:

$$A = -\frac{2\pi^2 \kappa^2 \mu e^4}{h^2 (n + n')^2}, \dots (27)$$

welche bei ganzzahligen n und n' genau dieselben diskreten Werte ergibt, wie der Bohrsche Ausdruck $A = -2\pi^2 \kappa^2 \mu e^4 / h^2 n^2$.

Sommerfeld erhielt also dieselbe einfache Linienserie, die in Formel (17) enthalten ist, aber jede Linie entsteht bei ihm auf mehrfache Weise, aus mehreren verschiedenen Paaren statischer Bahnen. Sie enthält, sozusagen, mehrere zusammenfallende Freiheitsgrade. Erst durch Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Masse des Elektrons als Funktion der Geschwindigkeit, wie sie die Relativitätstheorie fordert, ist es Sommerfeld gelungen, diese latenten Freiheitsgrade auseinander zu ziehen (§ 13) und eine glänzende Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erzielen.

§ 12. *Bedingt periodische Bewegungen.* — In der Fassung der Quantenansätze, wie sie im letzten Paragraphen nach Sommerfeld gegeben wurde, blieben indessen noch einige Fragen offen. Schon bei periodischen Bewegungen, bei denen die Integration offenbar über eine Periode auszudehnen ist, war es nicht klar, welches von den vielen verschiedenen Koordinatensystemen, durch die man die Bewegung beschreiben kann, zu wählen ist. Bei nicht periodischen waren selbst die Grenzen der Integration unbekannt. Es bedeutete daher einen Fortschritt, als unabhängig Schwarzschild und der Verfasser (1916) den Begriff der „bedingt periodischen Bewegungen“ aus der Himmelsmechanik in die Atomistik übernahmen und für diese erweiterte Klasse von mechanischen Systemen die Sommerfeldschen Quantenansätze nach Wahl der Koordinaten und Integrationsgrenzen präzisierten.

Als „bedingt periodisch“ bezeichnet man mechanische Systeme, zu deren Bestimmung man die Koordinaten so auswählen kann, daß dieselben zwischen zwei festen Grenzen monoton hin- und herschwanken, oder, wie man sagt, *Librationen* ausführen. Das einfachste Beispiel einer solchen Bewegung ist die Überlagerung von zueinander senkrechten Sinusschwingungen:

$$x = x_0 \sin(\omega_x t + \delta_x), \quad y = y_0 \sin(\omega_y t + \delta_y),$$

wo x_0, y_0, ω und δ Konstanten bedeuten. Man sieht sofort, daß x im Laufe der Zeit t immer die Werte von $-x_0$ bis $+x_0$ (*Librationsgrenzen*) vorwärts und rückwärts durchläuft, ebenso y diejenigen zwischen $-y_0$ und $+y_0$. Sind die Frequenzen ω_x und ω_y inkommensurabel, so kommt die Bahnkurve (Fig. 7) jedem Punkte des zwischen den Librationsgrenzen eingeschlossenen Rechtecks beliebig nahe, oder, um einen mathematischen Ausdruck zu gebrauchen, sie erfüllt das Rechteck überall dicht.

Ein anderes Beispiel bietet der für die Sommerfeldsche Theorie wichtige Fall der relativistischen Keplerellipse. Wir haben bereits erwähnt,

daß die Masse des Elektrons streng genommen nicht konstant ist, sondern von der Geschwindigkeit abhängt. Die Form dieser Abhängigkeit wird durch die Relativitätstheorie festgelegt. Berücksichtigt man diesen Umstand, so ergibt sich für die Bewegung unter dem Einfluß eines Newtonschen Kraftzentrums eine Änderung: Die Bahn ist zwar wieder elliptisch, jedoch steht die Ellipse nicht fest, sondern ihre große Achse rotiert mit einer kleinen Winkelgeschwindigkeit in der Bahnebene um den Brennpunkt mit demselben Umlaufssinn, den das Elektron beim Beschreiben der Ellipse hat. Die Kurve, welche das Elektron dabei beschreibt, ist in Fig. 8 dargestellt. Hier variiert wiederum die Koordinate r zwischen den festen Librationsgrenzen r_1 und r_2 , die „zyklische“ Variable φ von 0 bis 2π . Das Ringgebiet $r_1 \leq r \leq r_2$ wird im allgemeinen von der Bahn überall dicht erfüllt.

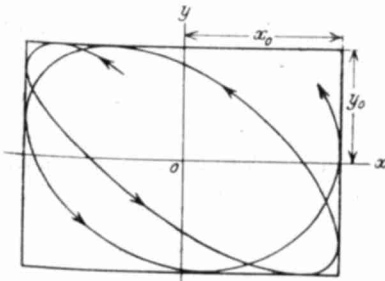


Fig. 7.

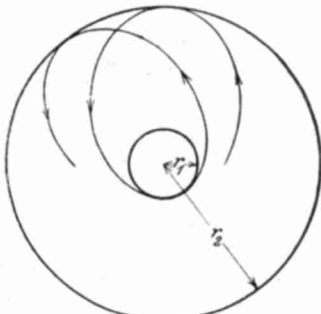


Fig. 8.

Vom mathematischen Standpunkt besteht das Charakteristikum der bedingt periodischen Bewegungen darin, daß, wenn man die Koordinaten in der eben angegebenen Weise wählt¹⁾, der einer jeden Koordinate q_i zugeordnete Impuls p_i nur von der Variablen q_i allein, nicht aber von den übrigen q abhängt:

$$p_i = p_i(q_i), \dots \dots \dots (28)$$

wobei p_i an den Librationsgrenzen ($q_i = a_i, q_i = b_i$) verschwindet.

Der Quantenansatz für bedingt periodische Systeme in der vom Verfasser ausgesprochenen Form besteht nun darin, daß man die Quanten-

¹⁾ Diese Wahl der Koordinaten ist im allgemeinen eindeutig.

integrale (25) über einen Abschnitt der Bahn zwischen zwei aufeinanderfolgenden Berührungen derselben Librationsgrenze erstreckt, oder, was dasselbe ist, zweimal von einer Librationsgrenze zur andern:

$$2 \int_{a_i}^{b_i} p_i dq_i = n_i h. \dots \dots \dots (29)$$

Ist die Koordinate zyklisch, wie der Winkel φ im Falle der relativistischen Keplerellipse, so muß man von 0 bis 2π integrieren:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = n_\varphi h. \dots \dots \dots (29^1)$$

Es läßt sich allgemein beweisen, daß diese Bedingungen, sofern ihnen sämtliche Freiheitsgrade unterworfen werden, die Energie als Funktion der Quantenzahlen n vollständig festlegen.

§ 13: Feinstruktur der Wasserstofflinien. — Als erste Anwendung der für bedingt periodische Systeme aufgestellten Regeln wollen wir das bereits im letzten § erwähnte Beispiel der relativistischen Keplerellipse besprechen¹⁾. Die Quantenbedingungen lauten hier gemäß den in Fig. 8 versinnlichteten Verhältnissen.

$$2 \int_{r_1}^{r_2} p_r dr = n' h, \quad \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = n h. \dots (30)$$

Durch Berücksichtigung der Relativität sind die Verhältnisse gegen diejenigen der in § 11 erörterten gewöhnlichen Keplerellipse nur wenig verschoben. Die Quantenbedingungen wählen also wieder aus allen mechanisch möglichen Bahnen eine Reihe „statischer“ aus, welche mit guter Annäherung durch die Ellipsen der Fig. 5 dargestellt werden. Zum Unterschied von jenem Fall sind jedoch die Energiestufen, welche zu den statischen Ellipsen derselben Figur gehören, nicht streng gleich, sondern um kleine Beträge voneinander verschieden. Der Näherungsausdruck für die Energie lautet nämlich²⁾:

$$A = -\frac{Nhc z^2}{(n+n')^2} - \frac{Nhc z^4 a^2}{(n+n')^4} \left[\frac{1}{4} + \frac{n'}{n} \right]. \dots (31)$$

Mit a ist hier eine Konstante bezeichnet, welche sich aus den Universalkonstanten e, h und c auf folgende Weise zusammensetzt

$$a = \frac{2\pi e^2}{hc} \dots \dots \dots (32)$$

Der physikalische Sinn dieser Zahl ist die (im Verhältnis zur Lichtgeschwindigkeit gemessene) Geschwindigkeit, welche ein Elektron in der ersten ($n=1$) statischen Kreisbahn des Wasserstoff-

¹⁾ In Wirklichkeit wurde dieser Fall von Sommerfeld schon vor der Aufstellung der allgemeinen Quantenregeln (29), (29¹) für bedingt periodische Systeme behandelt.

²⁾ Es läßt sich auch der exakte Ausdruck für die Energie angeben, jedoch ist die Formel (31) für unsere Zwecke übersichtlicher.

atoms ($\alpha=1$) besitzt. Der numerische Wert des uns interessierenden Quadrats ist

$$\alpha^2 = 5,316 \cdot 10^{-5}$$

und daher ist das relativistische Korrektionsglied stets klein gegen den ersten Term des Ausdrucks (31).

Die Wirkung dieses Korrektionsgliedes ist offenbar eine doppelte, denn erstens ergibt sich eine allgemeine Erhöhung des absoluten Betrages der Energie für alle Ellipsen mit derselben großen Achse um den Wert

$$\frac{Nhc\alpha^4 a^2}{4(n+n')^4}$$

zweitens erhöht sich die Energie der verschiedenen Ellipsen um verschiedene dem Achsenverhältnis $\frac{n'}{n}$ proportionale Beträge

$$\frac{n' Nhc\alpha^4 a^2}{n(n+n')^4}$$

Unter Heranziehung der Bohrschen Frequenzbedingung

$$h\nu = A_1 - A_2$$

erhalten wir demnach für die beim Übergang eines Elektrons aus einer statischen Bahn (m, m') in eine andere (n, n') ausgesandte Schwingungszahl

$$\nu = N\alpha^2 z^2 \left[\frac{1}{(n+n')^2} - \frac{1}{(m+m')^2} \right] + \frac{N\alpha^2 z^4}{4} \left[\frac{1}{(n+n')^4} \left(1 + \frac{4n'}{n} \right) - \frac{1}{(m+m')^4} \left(1 + \frac{4m'}{m} \right) \right] \quad (33)$$

Bei kleinen Werten der Kernladung α unterscheidet sich dieser Ausdruck nur wenig vom ersten Glied, welches nach § 9 die Formel der Balmersehen oder einer ähnlichen Serie liefert. Die Schwingungszahlen (33) gruppieren sich deshalb bei vorgegebenen Werten der Quantenzahlen eng um eine in der Formel (17) enthaltene Zahl und bilden die Feinstruktur einer wasserstoffähnlichen Linie.

Da es nach Fig 5 für ein vorgegebenes System von Zahlenwerten (n, n', m, m') $m+m'$ mögliche Anfangsbahnen und $n+n'$ Endbahnen gibt, so könnte eine wasserstoffähnliche Linie aus $(m+m') \cdot (n+n')$ Komponenten bestehen. Die Zahl der beobachteten Komponenten schien jedoch kleiner zu sein. Um eine Einschränkung herbeizuführen, ließ sich Sommerfeld durch den Gesichtspunkt leiten, daß die Quantenzahlen wesentlich positive Größen sind; es liegt daher nahe anzunehmen, daß bei Bohrschen Übergängen nicht nur ihre Summe abnehmen muß, sondern daß sie auch einzeln nicht wachsen dürfen. D. h., es soll nicht nur die Ungleichung $m+m' > n+n'$ bestehen, sondern auch

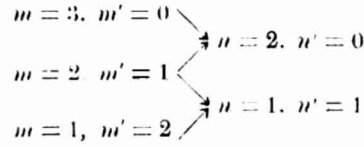
$$m > n, \quad m' > n' \quad (34)$$

Fassen wir zum Beispiel die Grundlinie der Balmerserie (H_α)

$$\nu = N \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

ins Auge, so ist $m+m' = 3, n+n' = 2$. Es

wären daher a priori $2 \cdot 3 = 6$ Übergänge möglich, die jedoch durch die Ungleichungen (34) auf die 4 im folgenden Schema enthaltenen reduziert werden



In der Folge hat sich indessen gezeigt, daß die Sommerfeldschen Ungleichungen keine strenge, sondern nur eine angenäherte Gültigkeit haben: Auch die ihnen widersprechenden Linien treten unter Umständen (je nach der Erregungsart der Geißleröhre) auf, jedoch immer mit nur schwachen Intensitäten.

Auch für die Intensität der Komponenten gibt die Theorie gewisse Anhaltspunkte. Statistische Betrachtungen machen es plausibel, daß die Wahrscheinlichkeit einer elliptischen Bahn ihrem Achsenverhältnis $\left(\frac{n'}{n+n'} \right)$ proportional ist. Die Wahrscheinlichkeit eines Bohrschen Überganges wäre dann proportional dem Produkt der entsprechenden Zahlen für die Anfangs- und Endbahn, also

$$\frac{n'}{n+n'} \cdot \frac{m'}{m+m'}$$

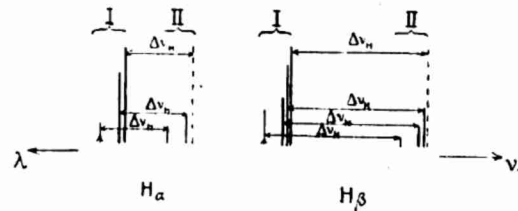


Fig. 9.

In der Tat folgt die Intensität der Komponenten ungefähr dieser Regel, wenn das betreffende Gas durch Funkenentladung zum Leuchten gebracht wird, während die Verhältnisse bei Gleichstrom etwas anders zu liegen scheinen.

In Fig. 9 sind die Komponenten der beiden ersten Linien (H_α und H_β) der Balmerserie ($n+n'=2$) nach Lage (in der Skala der Schwingungszahlen ν) und Intensität eingezeichnet. Die irrealen Linien, d. h. diejenigen, welche den Quantenungleichungen (34) widersprechen, sind dabei punktiert oder durch einen kurzen Pfeil angedeutet, die theoretisch zu erwartende Intensität ist durch die Länge des betreffenden Striches veranschaulicht. Charakteristisch für die Anordnung der Linien ist das Auftreten konstanter Abstände zwischen verschiedenen Linienpaaren. Dies rührt daher, daß für die eine mögliche Endbahn (Fig. 5) etwa $n=2, n'=0$, die Formel (33) $m+m'$ mögliche Werte von ν , je nach Wahl der Anfangsbahn (Fig. 5) ergibt. Für die zweite Endbahn ($n=1, n'=1$) erhält man $m+m'$ weitere ν , welche sich

von denen der ersten Gruppe bezw. nur um die Differenz des von n, n' abhängigen Korrektions-terms in beiden Fällen, also um die konstante Differenz

$$\Delta\nu_H = \frac{N\alpha^2}{16} \dots \dots \dots (35)$$

unterscheiden. Die Größe $\Delta\nu_H$ bezeichnet Sommerfeld als die Schwingungsdifferenz des Wasserstoffdoublets, ihr numerischer Wert ist theoretisch nach den in §§ 5 und 13 angegebenen Werten von N und α^2

$$\Delta\nu_H = 0,364 \text{ cm}^{-1} \dots \dots \dots (35')$$

Beim Vergleich mit der Beobachtung ist indessen zu berücksichtigen, daß die in Fig. 9 dargestellten Strukturen auch bei Benutzung der stärksten optischen Mittel nicht vollständig aufgelöst werden können, sondern als einfache Doublets erscheinen. Beim Wasserstoff sind nämlich die Komponenten etwas breit und verwaschen und die Abstände so eng, daß benachbarte Linien und die Abstände so eng, daß benachbarte Linien leicht ineinanderfließen. Was man also als Doublettbreite unmittelbar mißt, ist der Abstand $\Delta\nu_H$ zwischen den Schwerpunkten der beiden engen Liniengruppen. Mit Benutzung der theoretischen Intensitäten erhält man für H_α ($\lambda = 6562,8$)

$$\Delta\nu_H = 0,842 \Delta\nu_H = 0,307 \text{ cm}^{-1},$$

oder in Wellenlängen umgerechnet:

$$\Delta\lambda_H = 0,132 \text{ A.-E.}$$

Experimentell wurden die folgenden Werte gefunden:

| | $\Delta\lambda_H$ | $\Delta\nu_H$ |
|-----------------------------|-------------------|-----------------------|
| Michelson | 0,14 A.-E. | 0,33 cm^{-1} |
| Fabry und Buisson | 0,132 " | 0,307 " |
| Meißner | 0,124 " | 0,289 " |

Die Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert ist eine glänzende.

Günstiger für eine Prüfung der Theorie liegen die Verhältnisse bei den wasserstoffähnlichen Serien (vergl. §§ 5, 10) des ionisierten Heliums ($z = 2$). Denn erstens sind die Heliumlinien schärfer, zweitens ist infolge des Auftretens des Faktors z^4 im Korrektionsglied der Formel (33) die Feinstruktur der Heliumlinien im Vergleich zu den analogen Linien des Wasserstoffs um das Sechzehnfache vergrößert. Diese Messungen sind von Paschen (1916) mit aller in der Gegenwart erreichbaren Genauigkeit ausgeführt worden. Fig. 10 gibt das theoretische Bild und den experimentellen Befund bei zwei verschiedenen Erregungsarten für die Grundlinie der Fowler'schen Serie ($\lambda = 4686$)

$$\nu = 4N \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right).$$

Betrachten wir die in der Figur versinnlichten Ergebnisse, so sehen wir, daß dieselben den theoretischen Erwartungen in allen Einzelheiten entsprechen. Unvorhergesehene Komponenten sind nicht vorhanden; es fehlen nur die den Quantenungleichungen widersprechenden Linien IIIa, b

bei Gleichstrom, und Id bei Funkenentladung; die Linie IIc ist nicht gemessen worden, weil sich eine schwache Linie zwischen zwei starken auf der photographischen Platte nicht feststellen läßt; einzelne eng benachbarte Liniengruppen fließen in der Beobachtung zusammen. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung in dieser Figur ist geradezu das Glanzkapitel, der größte Triumph der Quantentheorie.

Nicht weniger gut ist die Übereinstimmung für die zweite Linie der Pickeringserie, wir wollen jedoch dieselbe übergehen und in Fig. 11 die Feinstruktur der dritten geben. Entsprechend den drei möglichen Endbahnen zerfallen hier, wie in Fig. 10, die Komponenten in drei Gruppen I, II, III, während jedoch dort die Gruppen I und II übereinandergreifen, sind sie hier vollständig ge-

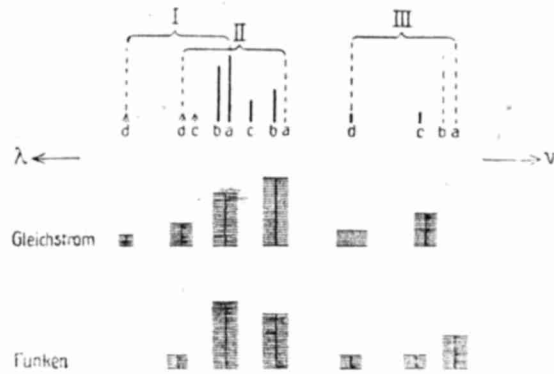


Fig. 10.

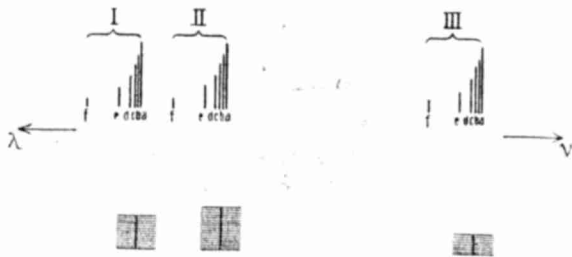


Fig. 11.

trennt und so eng, daß jede Gruppe in der Beobachtung als eine einzige breite Linie erscheint. Die f -Komponenten (welche übrigens teilweisen Ungleichungen (34) widersprechen), scheinen zu schwach für die Beobachtung zu sein.

Die Ausmessung aller dieser Feinstrukturen liefert als besten experimentellen Wert der Schwingungsdifferenz $\Delta\nu_H$

$$\Delta\nu_H = 0,3645 \pm 0,0045.$$

Die Spektroskopie liefert uns somit drei Größen, welche nach der Theorie aus den Universal-konstanten e, μ, h aufgebaut sind: nämlich die Rydbergsche Zahl N (§ 8), die Änderung der Rydbergschen Zahl von Element zu Element infolge der Mitbewegung des Kerns (§ 10) und die

Schwingungsdifferenz des Wasserstoffdubletts $\Delta\nu_H$. Aus den drei Gleichungen lassen sich die drei Unbekannten e , μ , h zahlenmäßig bestimmen, und zwar dürfte diese Art der Bestimmung bei der großen Genauigkeit der spektroskopischen Messungen schon gegenwärtig allen anderen Methoden ebenbürtig sein.

§ 14. *Spektren der Röntgenstrahlen.* — Über die Emission und Absorption der Röntgenstrahlen ist in den *Naturwissenschaften* (Bd. 5, S. 513, 532) ein ausführlicher Bericht aus der Feder des um die experimentelle Erforschung dieses Gebiets hochverdienten *M. Siegbahn* erschienen, so daß ich diesen Gegenstand nur kurz zu streifen brauche.

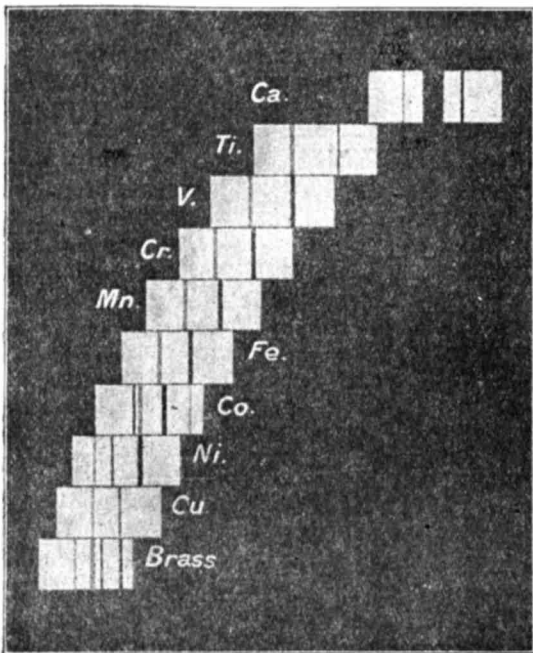


Fig. 12.

Nachdem durch die Entdeckung von *v. Laue*, *Friedrich* und *Knipping* die Möglichkeit einer Spektralanalyse im Gebiete der Röntgenstrahlen gegeben war, verdanken wir *Moseley* die ersten ausführlichen Untersuchungen über die Röntgenwellenlängen einer Reihe von Elementarstoffen. Die gemessenen Schwingungszahlen lassen sich in mehrere Serien einordnen, die man in der Reihenfolge abnehmender Schwingungszahlen (Härten) als K -Serie (Linien: K_α , K_β , . . .), L -Serie usw. bezeichnet hat. In Fig. 12 ist eine von *Moseley* gemachte Aufnahme der Linien K_α und K_β aufeinanderfolgender Elemente wiedergegeben. Das unterste Bild der Reihe bezieht sich auf Messing (Brass), eine Legierung von Zink und Kupfer. Daß sich hier die zwei Zn -Linien einfach den beiden Cu -Linien der nächsthöheren Aufnahme überlagern, beweist, daß die Röntgenspektren eine rein additive Eigenschaft des Atoms sind.

Die Lage der analogen Linien in dieser Figur zeigt einen parabolischen Verlauf. In der Tat konnte *Moseley* die Schwingungszahlen der K_α -Linie durch die Formel

$$\nu_K = N(\alpha - 1)^2 \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right],$$

diejenigen der L_α -Linie durch

$$\nu_L = N(\alpha - 7,4)^2 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right]$$

darstellen, wobei α die Wertigkeit des Kerns des entsprechenden Elementes bedeutet.

Dieses Ergebnis lehrt zweierlei: Erstens bestätigt sich die in § 6 dargelegte Auffassung, daß die Kernladung (im periodischen System) aufeinanderfolgender Elemente um eine Einheit zunimmt. Zweitens sind die Röntgenlinien K_α und L_α wasserstoffähnlich mit der kleinen Modifikation, daß nicht, wie in der Balmerreihe (7) bzw. (17), die ganze Kernladung α wirksam, sondern ein Teil derselben, wie man sagt, „abgeschirmt“ ist.

Bei genauerer Betrachtung ergibt sich, daß diese Linien nicht einfach sind, sondern eine Feinstruktur besitzen. Theoretisch müßte man bei vollständiger Wasserstoffähnlichkeit bei der Linie L_α genau dieselbe Struktur wie in dem durch Fig. 9 versinnlichten Fall der H^α -Linie des Wasserstoffs erwarten, mit dem Unterschied, daß die Dimensionen derselben im Verhältnis $(\alpha - 7,4)^4$ vergrößert sind. In Wirklichkeit erhält man nur ein einfaches Dublett, dessen Schwingungsdifferenz allerdings zu demjenigen des Wasserstoffs im theoretisch richtigen Verhältnis

$$\Delta\nu = (\alpha - 7,4)^4 \Delta\nu_H$$

steht. Die Wasserstoffähnlichkeit ist also, wohl in Folge der komplizierteren Emissionsverhältnisse, eine beschränkte. Dagegen entspricht K_α den Erwartungen der Theorie vollkommen und gibt, da hier die Endbahn einfach ($n + n' = 1$ oder $n = 1$, $n' = 0$), die Anfangsbahn doppelt ist, ein einfaches gegen $\Delta\nu_H$ im Verhältnis $(\alpha - 1)^4$ verbreitertes Dublett.

Die Messungen wurden von *Siegbahn* und seinen Mitarbeitern für alle Elementarstoffe, soweit dies technisch möglich war, durchgeführt, und haben die Forderungen der Theorie bestätigt. Zur Illustration geben wir die nachstehende Fig. 13 wieder, welche das gesamte Beobachtungsmaterial der K -Serie zwischen Natrium ($\alpha = 11$) und Neodym ($\alpha = 60$) enthält. Als Ordinate ist $\sqrt{\nu} \cdot 10^{-4}$, als Abszisse α aufgetragen. Der Verlauf der Quadratwurzel aus den Schwingungszahlen ist in Übereinstimmung mit der Theorie ein linearer. α_1 und α_2 bedeuten die beiden Komponenten der K_α -Linie, β_1 und β_2 sind die Siegbahnschen Bezeichnungen für K_β und K_γ . Auch die Schwingungsdifferenzen haben nach genaueren Messungen den von *Sommerfeld* vorausgesehenen Verlauf, und das bedeutet eine scharfe Probe der Theorie, wenn man bedenkt,

daß Δv z. B. für $x = 92$ (Uran, in der *L*-Serie gemessen) $(84,4)^4$, also rund 150 Millionen mal größer ist als für Wasserstoff. Es dürfte nicht viele Theorien geben, die eine derartige Extrapolation auszuhalten vermögen.

Daß die Röntgenspektren teilweise wasserstoffähnlich sind, erklärt man sich auf die folgende Weise. Kreist ein Elektron in der Nähe des Kerns, so üben die übrigen, welche sich in größerer Entfernung bewegen, eine sehr geringe, zu vernachlässigende Rückwirkung auf dasselbe aus, und die Verhältnisse liegen im wesentlichen so, als

Nach einer Arbeit von *Debye* und noch unveröffentlichten Untersuchungen von *Kroo* und *Sommerfeld* scheinen die Verhältnisse so zu liegen: Das Atom besteht, wie es schon *Bohr* angenommen hatte, aus dem Kern und einer Reihe konzentrischer mit Elektronen besetzter Ringe (Fig. 14). Den innersten bezeichnet man als *K*-Ring, den zweiten als *L*-Ring usw. Im Normalzustand haben diese Ringe eine ganz bestimmte Besetzung, z. B. haben wir in der Figur drei Elektronen im *K*-Ring und acht im *L*-Ring eingezeichnet. Die Vorbedingungen für Röntgen-

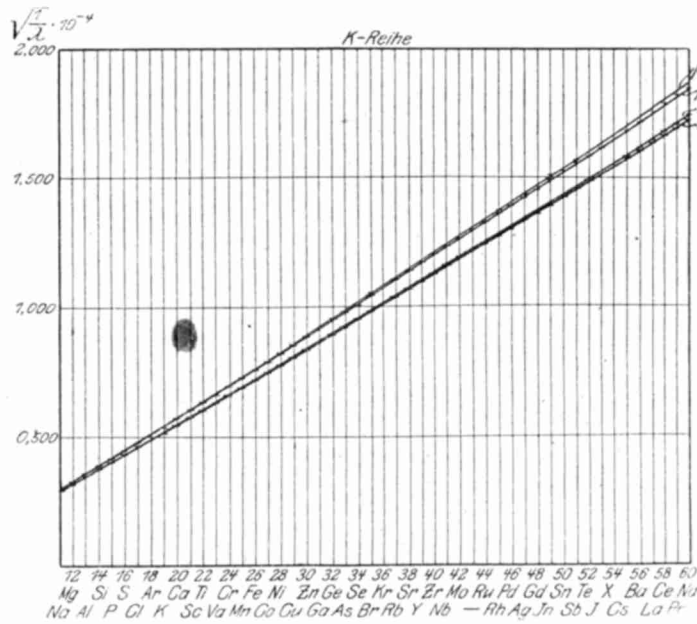


Fig. 13.

ob nur ein x -wertiger Kern und ein einziges Elektron vorhanden wären, wie in der Theorie der §§ 7, 8 und 13 vorausgesetzt ist. Wie ist es aber zu deuten, daß ein Teil der Kernladung abgeschirmt erscheint? Eine mögliche Antwort auf diese Frage ist bereits bei *Bohr* gegeben: Stellen wir uns vor, daß nicht ein einzelnes Elektron, sondern mehrere auf einem Kreisring angeordnete Elektronen um den Kern rotieren. Als dann wirkt der Anziehung des Kerns eine Abstoßung zwischen den Elektronen entgegen, welche sich gerade darin äußert, daß an Stelle von x^2 ein kleinerer Faktor $(x-\sigma)^2$ auftritt¹⁾. Daneben könnte man die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß einige etwa p Elektronen sich näher am Kern befinden als dasjenige, dessen Bewegung wir studieren wollen; der Komplex aus einem x -wertigen positiven Kern und p Elektronen wirkt dann auf größere Entfernungen ungefähr wie ein Kern mit $x-p$ positiven Ladungen.

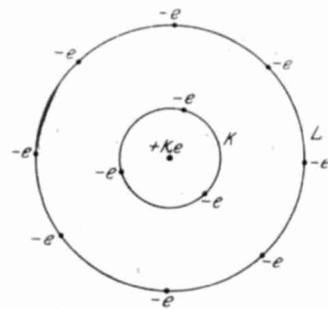


Fig. 14.

emission sind gegeben, wenn durch die Wirkung eines äußeren Einflusses (Kathodenstrahls) ein Elektron aus einem inneren Ring in einen äußeren versetzt wird, z. B. aus dem *K*-Ring in den *L*-Ring. Dann hätte der erstere ein Elektron zu wenig, der letztere ein überzähliges Elektron. Bei der Rückkehr des Elektrons in die Normallage auf dem inneren Ring, welche unter Abgabe von Energie erfolgt, wird eine Röntgenwelle nach der Bohrschen Frequenzbedingung (16) ausgesandt.

¹⁾ Dabei kann jedes einzelne Elektron ev. auch eine elliptische Bahn beschreiben, aber die Elektronen eines Ringes müssen in jedem Augenblick die Eckpunkte eines regulären Vielecks bilden.

Die Durchführung dieser Vorstellungen ist noch nicht abgeschlossen und deshalb läßt sich noch nicht sagen, welches die definitiven Zahlen der Ringbesetzungen im Normalzustand sein werden. Vorläufig scheinen die Resultate für die Zahlen der Fig. 14, drei und acht Elektronen in den beiden innersten Ringen, zu sprechen; jedoch ist es keineswegs ausgeschlossen, daß sich die durch die Chemie (periodisches System) nahegelegten Werte 2, 8, 8, 18, 18 usw.¹⁾ bestätigen werden.

§ 15. *Theorie des Starkeffekts.* — Bringt man ein strahlendes Atom in ein elektrisches Feld, so wird der Charakter der Emission durch das letztere verändert: Spektrallinien, die ohne Feld einfach erscheinen, werden in vielen Fällen durch die elektrische Kraft in mehrere Komponenten aufgespalten. Diese überraschende Entdeckung verdanken wir Johannes Stark (1913), weshalb der neue Effekt seinen Namen erhielt. Obwohl die Wirkung mittlerer Feldstärken keineswegs schwach ist, und zu ihrer Beobachtung keine extrem feinen optischen Hilfsmittel benutzt zu werden brauchen, lagen die Verhältnisse für eine zufällige Entdeckung der Erscheinung insofern sehr ungünstig, als es äußerst schwer ist, in einem leuchtenden Medium auch ein mittelstarkes elektrisches Spannungsgefälle aufrecht zu erhalten. Erst Stark, der nach diesem Effekt systematisch suchte, gelang es, die erwähnte Schwierigkeit durch eine sinnreiche Anordnung zu überwinden: Er brachte die verdünnte Gasschicht zwischen den Belegungen eines in einer Vakuumröhre befindlichen Kondensators durch hineintretende Kanalstrahlen zum Leuchten.

Auf diese Weise konnte er eine ganze Reihe von Substanzen untersuchen, für unsere Zwecke sind aber die sehr sorgfältigen Messungen, die er über die „elektrische Feinzerlegung“ der vier ersten Linien der Balmer Serie des Wasserstoffs (H_α , H_β , H_γ , H_δ) ausführte, von besonderer Wichtigkeit. Es zeigte sich, daß die Komponenten, in welche diese Linien aufgespalten werden, *symmetrisch* um die Normallage angeordnet sind, und daß die Aufspaltung *proportional zur elektrischen Feldstärke* mit derselben anwächst. Es wurde senkrecht zur Feldrichtung beobachtet, und bei dieser Anordnung erwiesen sich die Komponenten als *linear polarisiert*.

In den Tabellen I bis IV sind weiter unten die Starckschen Resultate unter der Überschrift „gemessen“ zusammengestellt. Mit *p* sind die Komponenten bezeichnet, deren elektrischer Vektor *parallel* zur Feldrichtung schwingt, mit *s* diejenigen, bei welchen er senkrecht zur Feldrichtung orientiert ist. Unter $\Delta\lambda$ ist der Abstand der betreffenden Komponente (und der zu ihr symmetrischen) in Angströmschen Einheiten ein-

getragen, unter „Int.“ ihre relative Intensität, (fr. bedeutet „fraglich“), und zwar sind die Intensitäten nur innerhalb einer Spalte vergleichbar, und nicht von Spalte zu Spalte oder von Tabelle zu Tabelle. Die elektrische Feldstärke *E*, zu welcher die tabellierten Werte von $\Delta\lambda$ gehören, ist mit einiger Unsicherheit behaftet und wird von Stark auf 104 000 Volt/cm geschätzt. Eine

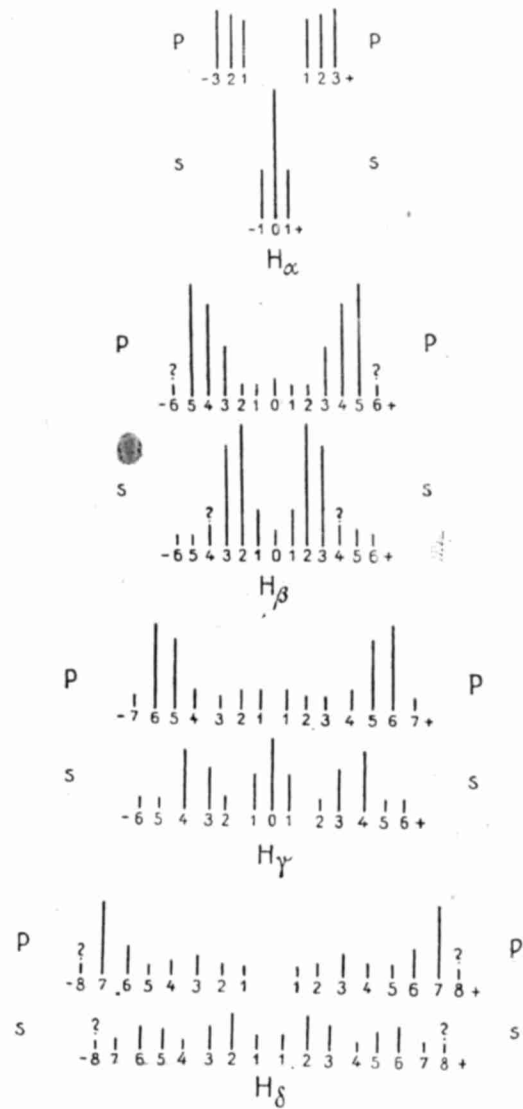


Fig. 15.

graphische Veranschaulichung des Aufspaltungsbildes bietet Fig. 15, in der die Intensität der Komponenten durch die Länge der entsprechenden Striche angedeutet ist, und diese, von der Normallage (0) ausgehend, der Reihenfolge nach nummeriert sind.

Die Theorie des Starkeffekts der Balmer Serie reduziert sich auf die Betrachtung der Bewegung eines wasserstoffähnlichen Atoms (§ 7) in einem

¹⁾ Vgl. J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie, 6. Kap. Braunschweig 1908; N. Bohr, Phil. Mag. 26, S. 857, 1913; W. Kossel, Ann. d. Phys. 49, S. 229, 1916.

homogenen elektrischen Felde. Diese Bewegung ist bei Vernachlässigung der Relativitätskorrektur eine bedingt periodische, und zwar sind es *parabolische Koordinaten*, welche die Darstellung der Impulse in der durch Gleichung (28) gegebenen Form bewirken¹⁾. Die Koordinatenflächen entstehen durch Rotation der Fig. 16 um die Gerade $\xi = 0, \eta = 0$ als Achse. Es sind also zwei Scharen von konfokalen Rotationsparaboloiden ($\xi = \text{const.}$ und $\eta = \text{const.}$) und die Meri-

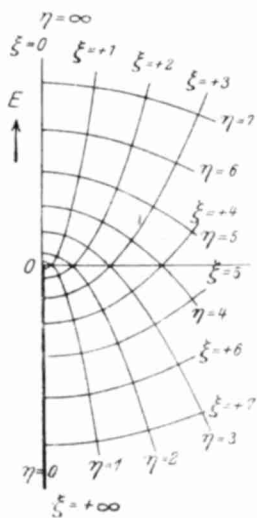


Fig. 16.

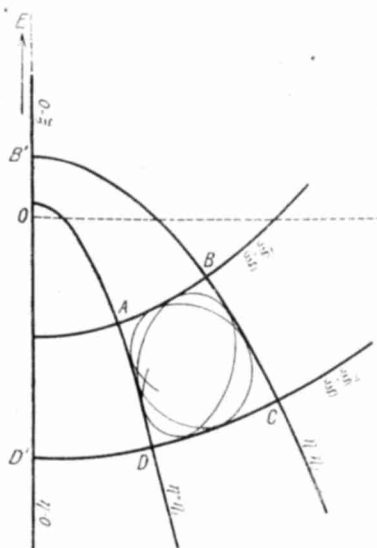


Fig. 17.

dianebenen ($\varphi = \text{const.}$, wenn man durch φ den Azimut oder Winkel, welchen die rotierende Ebene mit einer festen Lage einschließt, bezeichnet). Ein Punkt des Raumes ist demnach durch die Koordinaten ξ, η, ζ festgelegt.

Wir wollen von der Mitbewegung des Kerns absehen und ihn als festes Zentrum auffassen. Dann ist das Koordinatensystem so zu orientieren, daß der Kern mit dem Nullpunkt zusammenfällt und die Gerade $\xi = 0$ die Richtung des elektrischen Feldes hat. Die Auflösung des Problems zeigt, daß die Bewegung des Elektrons in einem ringförmigen Raum eingeschlossen ist, welcher durch Drehung des krummlinigen Vierecks $A B C D$ (Fig. 17) um die Achse $\xi = 0, \eta = 0$ entsteht. Und zwar muß man sich das so vorstellen, daß das Elektron die ins Viereck eingezeichnete Kurve durchläuft, während gleichzeitig die Figur (mit variabler Winkelgeschwindigkeit) um die erwähnte Achse rotiert.

Die Lage der Librationsgrenzen (vgl. § 12) $\xi = \xi_1, \xi = \xi_2, \eta = \eta_1, \eta = \eta_2$, hängt natürlich von der Anfangslage und Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons ab und ist für jeden individuellen Fall der Bewegung eine andere, so daß durch geeignete Wahl der Anfangsbedingungen den Größen $\xi_1, \xi_2, \eta_1, \eta_2$ jeder beliebige Wert erteilt werden kann. Im Interesse des § 17 wollen wir drei Grenzfälle ins Auge fassen. Zunächst lassen wir η_1 mit η_2 und ξ_1 mit ξ_2 zusammenfallen; dann zieht sich das Viereck auf einen einzigen Punkt zusammen, und das Elektron bewegt sich in einer zur Feldstärke senkrecht stehenden *Kreisbahn*. Andererseits können wir $\xi_1 = 0$ und $\eta_1 = 0$ setzen, die Bahnkurve erfüllt dann das durch Rotation des Dreiecks $B' C D'$ entstehende Gebiet. Lassen wir nun auch noch ξ_2 immer kleiner und schließlich gleich Null werden, so wird das Elektron auf die Bewegung in einer geradlinigen Strecke beschränkt: Es pendelt im Halbstrahl $\xi = 0$ zwischen den Punkten 0 und B' hin und her, weshalb ich diese Bahn als *Pendelbahn* bezeichne habe. Den dritten ausgearteten Fall erhalten wir, wenn wir nicht ξ_2 , sondern η_2 zu Null abnehmen lassen; es ist die ganz analoge Pendelbahn im Halbstrahl $\eta = 0$ zwischen den Punkten 0 und D' . Im Falle der Keplerellipse (ohne elektrisches Feld, § 11) haben wir den Fall der geradlinigen Bahn als unwahrscheinlich verworfen und dies Vorgehen durch den experimentellen Befund der Feinstrukturen gerechtfertigt gefunden. Die Pendelbahnen scheinen a priori ebenso unwahrscheinlich; merkwürdigerweise treten aber die zu ihnen gehörigen Komponenten im Starkeffekt auf, wenn auch durchweg mit äußerst geringer Intensität.

Im allgemeinen, nicht ausgearteten Fall der Bewegung haben wir nach (29), (29¹⁾ die Quantenbedingungen in folgender Form zu schreiben

$$2 \int_{\xi_1}^{\xi_2} p_{\xi}(\xi) d\xi = n_1 h, \quad 2 \int_{\eta_1}^{\eta_2} p_{\eta}(\eta) d\eta = n_2 h, \quad (36)$$

$$\int_0^{2\pi} p_{\varphi} d\varphi = n_3 h,$$

¹⁾ P. S. Epstein, Ann. d. Phys. 50, S. 489, 1916.

und aus diesen drei Beziehungen ergibt sich die Energie mit guter Näherung zu

$$A = - \frac{N \kappa^2 h c}{(n_1 + n_2 + n_3)^2} + \frac{3 h^2 E}{8 \pi^2 \kappa \mu e} (n_1 + n_2 + n_3)(n_1 - n_2).$$

Wie die Relativitätskorrektur, hat also auch ein elektrisches Feld die Wirkung, daß es die Zahl der Energiestufen vermehrt und daher, sozusagen, die in einer Spektrallinie vorhandenen, aber zusammenfallenden Freiheitsgrade (Entstehungsmöglichkeiten) auseinanderzieht und sichtbar macht.

Nach der Bohrschen Frequenzbedingung (16) erhält man für die Schwingungszahl gegenüber der Normallage (17) eine Verschiebung vom Betrag

$$\Delta \nu = \left. \begin{aligned} & \frac{3 h}{8 \pi^2 \kappa \mu e c} E \cdot Z. \\ & Z = (m_1 + m_2 + m_3)(m_1 - m_2) \\ & \quad - (n_1 + n_2 + n_3)(n_1 - n_2) \end{aligned} \right\} \dots (37).$$

Wie früher beziehen sich die Quantenzahlen m und n auf Anfangs- und Endbahn, für welche bei Komponenten einer und derselben Linie resp. $m_1 + m_2 + m_3 = \text{const.}$ und $n_1 + n_2 + n_3 = \text{const.}$ gilt.

Aus der Struktur dieses Ausdrucks ersehen wir sofort zwei wichtige Eigenschaften des Stark-effekts wasserstoffähnlicher Linien: *Erstens geht die Aufspaltung proportional mit der Feldstärke E , zweitens ist sie symmetrisch.* In der Tat, vertauschen wir die numerischen Werte von m_1 und m_2 und gleichzeitig die von n_1 und n_2 , so wechselt Z das Vorzeichen; d. h. zu jedem positiven $\Delta \nu$ gibt es ein gleich großes negatives. Wir haben bereits erwähnt, daß *Stark* wirklich ein solches Verhalten der Wasserstofflinien festgestellt hatte.

Der numerische Wert des Koeffizienten ist für Wasserstoff ($\kappa = 1$) $6,43 \cdot 10^{-5}$, wenn E in volt/cm angegeben wird, und deshalb kann man für die Verschiebung einer Komponente in der Skala der Wellenlängen λ schreiben

$$\Delta \lambda = \lambda^2 \Delta \nu = 6,43 \cdot 10^{-5} \lambda^2 E \cdot Z \text{ cm.} \dots (38)$$

Die Auswahl der möglichen Werte von Z wird durch die Sommerfeldschen Ungleichungen (34) eingeschränkt, welche in diesem Falle lauten

$$m_1 \gg n_1, \quad m_2 \gg n_2, \quad m_3 \gg n_3. \dots (39)$$

Die Werte von $\Delta \lambda$, welche die Rechnung ergab, sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt. Dabei wurde als Feldstärke für die Linien H_α und H_β 106 000, für H_γ 109 000 und für H_δ 110 000 volt/cm angenommen.

Tabelle I (H_α -Linie).
 $m_1 + m_2 + m_3 = 3 \quad \lambda = 6562,8 \text{ \AA}$

| Z | Berechnet | | | | Gemessen | | | |
|---|------------------|------------|----------------------|-------|------------------|------|------------------|------|
| | m_3 | $n_3 = 2l$ | $m_3 - n_3 = 2l + 1$ | | p-Komp. | | s-Komp. | |
| | $\Delta \lambda$ | Q_m | $\Delta \lambda$ | Q_m | $\Delta \lambda$ | Int. | $\Delta \lambda$ | Int. |
| 5 | 14,7 | * | | | — | | | |
| 4 | 11,7 | 1 | | | 11,5 | 1,2 | | |
| 3 | 8,8 | 1 | | | 8,8 | 1,1 | | |
| 2 | 5,9 | 1 | 5,9 | * | 6,2 | 1 | — | — |
| 1 | 2,9 | * | 2,9 | (1) | — | — | 2,6 | 1 |
| 0 | — | | 0 | (1) | — | — | 0 | 2,6 |

Tabelle II (H -Linie).
 $m_1 + m_2 + m_3 = 4 \quad \lambda = 4861,3 \text{ \AA}$

| Z | Berechnet | | | | Gemessen | | | |
|----|------------------|-------|----------------------|-------|------------------|------|------------------|------|
| | $m_3 - n_3 = 2l$ | | $m_3 - n_3 = 2l + 1$ | | p-Komp. | | s-Komp. | |
| | $\Delta \lambda$ | Q_m | $\Delta \lambda$ | Q_m | $\Delta \lambda$ | Int. | $\Delta \lambda$ | Int. |
| 12 | 19,4 | * | [19,4] | 3 | 19,4 | 1 | 19,3 | 1 |
| 10 | 16,1 | 2 | [16,1] | 3 | 16,3 | 11,5 | 16,4 | 1,1 |
| 8 | 12,9 | 2 | 12,9 | * | 13,2 | 9,1 | 13,2 | 1,3 |
| 6 | 9,7 | 2 | 9,7 | 1 | 10,0 | 4,8 | 9,7 | 9,7 |
| 4 | 6,5 | * | 6,5 | 1 | 6,7 | 1 | 6,6 | 12,6 |
| 2 | 3,2 | (2) | 3,2 | 1 | 3,3 | 1,2 | 3,4 | 3,3 |
| 0 | 0 | (2) | 0 | 1 | 0 | 1,4 | 0 | 1,4 |

Tabelle III (H_γ -Linie).
 $m_1 + m_2 + m_3 = 5 \quad \lambda = 4340,5 \text{ \AA}$

| Z | Berechnet | | | | Gemessen | | | |
|----|------------------|-------|----------------------|-------|------------------|--------|------------------|------|
| | $m_3 - n_3 = 2l$ | | $m_3 - n_3 = 2l + 1$ | | p-Komp. | | s-Komp. | |
| | $\Delta \lambda$ | Q_m | $\Delta \lambda$ | Q_m | $\Delta \lambda$ | Int. | $\Delta \lambda$ | Int. |
| 21 | 28,0 | * | — | | 29,4 | 1(fr.) | | |
| 20 | — | | [26,6] | 4 | | | 26,3 | 1 |
| 18 | 23,9 | 3 | — | | 23,9 | 10,8 | | |
| 17 | — | | [22,7] | 4 | | | 22,8 | 1,1 |
| 16 | — | | 21,3 | * | | | — | |
| 15 | 20,0 | 3 | — | | 19,9 | 7,2 | | |
| 13 | — | | 17,3 | 2 | | | 17,3 | 6,1 |
| 12 | 16,0 | 3 | — | | 15,9 | 2,0 | | |
| 11 | 14,4 | * | — | | — | | | |
| 10 | — | | 13,3 | 2 | | | 13,3 | 4,3 |
| 9 | 12,0 | * | — | | — | | | |
| 8 | 10,6 | 2 | — | | 10,6 | 1 | | |
| 7 | — | | 9,3 | 2 | | | 9,7 | 1,2 |
| 6 | — | | 8,0 | * | | | — | |
| 5 | 6,7 | 2 | — | | 6,6 | 1,5 | | |
| 4 | — | | 5,3 | * | | | — | |
| 3 | — | | 4,0 | (3) | | | 3,9 | 3,6 |
| 2 | 2,7 | 2 | — | | 2,6 | 1,6 | | |
| 1 | 1,3 | * | — | | — | | | |
| 0 | — | | 0 | (3) | | | 0 | 7,2 |

Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung eine vorzügliche ist. Die stärkeren Komponenten liegen genau an den berechneten Stellen, nur bei sehr schwachen Linien, deren Lage schwer zu messen ist, sind die Abweichungen mitunter etwas größer. Mit einem

Tabelle IV ($H\delta$ -Linie).

$$m_1 + m_2 + m_3 = 6, \quad \lambda = 4101,7 \text{ \AA}$$

| Z | Berechnet | | | | Gemessen | | | |
|----|-------------------------------------|-------|---|-------|----------------------------|---------|----------------------------|---------|
| | $m_3 - n_3 = 2l$ $\Delta\lambda$ | Q_m | $m_3 - n_3 = 2l + 1$ $\Delta\lambda$ | Q_m | p-Komp. $\Delta\lambda$ | Int. | s-Komp. $\Delta\lambda$ | Int. |
| 32 | 38,1 | * | | | 37,5 | 1 (fr.) | | |
| 30 | | | [35,8] | 5 | | | 34,8 | 1 (fr.) |
| 28 | 33,4 | 4 | | | 33,4 | 7,2 | | |
| 26 | | | 30,9 | * | | | 30,4 | 1,3 |
| 24 | 28,6 | 4 | | | 28,6 | 2,8 | | |
| 22 | | | 26,2 | 3 | | | 25,8 | 2,4 |
| 20 | 23,8 | 4 | | | 24,2 | 1,1 | | |
| 18 | | | 21,3 | 3 | | | 21,2 | 2,0 |
| 16 | 19,1 | 3 | | | 19,6 | 1,2 | | |
| 14 | | | 16,7 | 3 | | | 17,2 | 1 |
| 12 | 14,3 | 3 | | | 14,4 | 1,5 | | |
| 10 | | | 11,9 | (3) | | | 11,9 | 2,1 |
| 8 | 9,5 | 2 | | | 9,6 | 1,2 | | |
| 6 | | | 7,3 | (3) | | | 7,4 | 3,2 |
| 4 | 4,8 | (4) | | | 5,2 | 1 | | |
| 2 | | | 2,4 | (3) | | | 2,4 | 1,3 |
| 0 | 0 | (4) | | | — | | | |

Sternchen (*) sind die Komponenten bezeichnet, die ihre Entstehung Pendelbahnen (als Anfangs- oder Endbahn) verdanken. Wir haben schon erwähnt, daß das Auftreten solcher Bahnen sehr unwahrscheinlich ist; man sieht, daß sie durchweg die schwächsten Komponenten ergeben, und bei den Linien H_α und H_γ zum größten Teil überhaupt nicht aufgenommen werden konnten. Von diesen Komponenten abgesehen, gibt es nur eine einzige theoretisch vorausgesehene, welche sich in den Starkschen Aufnahmen nicht findet (H_δ , $Z = 0$). Dagegen treten drei Linien auf, welche den Quantengleichungen (39) widersprechen, das sind die eingeklammerten $\Delta\lambda$ der Tabellen III und IV. Interessant ist, daß die zwei ersten Ungleichungen streng gelten und in keinem Falle durchbrochen werden, während die dritte, welche sich nach (36) auf den Azimut φ bezieht, wie es scheint, nur im groben richtig ist. Eine ähnliche Sonderstellung der azimutalen Quantenzahl konnte Sommerfeld am Bilde der Feinstrukturen bei Funkenerregung des Leuchtens feststellen.

Für die Polarisierungen ergibt sich eine sehr merkwürdige empirische Regel: Eine geradzah- lige Differenz der azimutalen Quantenzahlen $m_3 - n_3$ führt auf parallele (p-) Polarisation, eine ungeradzah- lige auf senkrechte (s-) Polarisation. Diese Regel gilt ausnahmslos, wenn uns auch jeder Anhaltspunkt zu ihrem Verständnis fehlt. Es scheint sogar, daß es nicht möglich sein wird, den Polarisationszustand aus den Orientierungen der Anfangs- und Endbahn zum elektrischen Feld zu erklären; denn beim Übergang des Elektrons zwischen zwei der vorhin erwähnten Kreisbah- nen, die ja immer senkrecht zum Felde stehen, ergeben nach dieser Regel die Linien H_α und H_γ s-Komponenten, H_β und H_δ p-Komponenten.

Für das Zustandekommen einer großen In- tensität einzelner Komponenten glaube ich eine notwendige (aber nicht hinreichende) Bedingung darin zu erblicken, daß eine der Quantendiffe- renzen $m_1 - n_1$, $m_2 - n_2$, $m_3 - n_3$ möglichst groß sein muß. Aus diesem Grunde ist die größte dieser drei Differenzen unter Q_m in den Tabellen an- gegeben.

Jedenfalls bilden die besprochenen Ergebnisse der Theorie des Starkeffekts, neben der Sommer- feldschen Theorie der Feinstrukturen, einen der schlagendsten Beweise für die Richtigkeit der Planckschen Quantenlehre und der von Bohr ge- machten Anwendung derselben auf die Atomistik.

IV. Abschnitt.

Struktur des Phasenraumes.

§ 16. Bedeutung der Planckschen Hypothese für die Statistik. — In der Darstellung der Anwendungen haben wir an die von Sommerfeld aufgestellte (§ 11), von Schwarz- schild und dem Verfasser präzisierete (§ 12) Fassung der Quantenbedingungen angeknüpft. Wir wollen jetzt auf die Form eingehen, in welcher Planck selbst diese Bedingungen für den Fall mehrerer Freiheitsgrade ausgesprochen hat, und zu diesem Zwecke zunächst die in § 3 gemachten Angaben über die „Hypothese der Wirkungsquanten“ durch einige Betrachtungen über ihre statistische Bedeutung ergänzen.

Der Grund, welcher Planck bewog, von der Auffassung der Energiequanten (§ 2) abzugehen, war ein Mißverhältnis zwischen dem elektrodyna- mischen und statistischen Teil der ersten Fassung seiner Theorie der schwarzen Strahlung. Wäh- rend die Wechselwirkung zwischen Resonatoren und Strahlungsfeld nach den Gesetzen der Elek- trodynamik vor sich gehen sollte, und daher ein Resonator jeden beliebigen Energiewert anneh- men konnte, wurde bei den Betrachtungen über die Verteilung der zur Verfügung stehenden Energie auf die einzelnen Resonatoren die An- nahme gemacht, daß nur diskrete Energiestufen, nämlich Multipla von $h\nu$, möglich seien.

An Hand der Fig. 1 können wir uns diesen Sachverhalt graphisch veranschaulichen: Wir wissen (§ 3), daß durch Angabe der Lage des Elektrons x (bzw. q) und des Impulses p der Zustand des linearen Resonators vollkommen be- stimmt ist. Daher entspricht einem jeden sol- chen Augenblickszustand, den man nach Gibbs eine „Phase“ des Systems nennet, ein Punkt des (p, q) -Diagramms oder, wie man sagt, der „Pha- senebene“. Mit der Zeit durchläuft der den Zu- stand eines Resonators repräsentierende Punkt eine Kurve, die „Phasenbahn“, welche, falls keine Energiezufuhr stattfindet, eine Ellipse ist (§ 3). Haben wir eine große Anzahl von Resonatoren, so entspricht einem jeden in jedem Augenblick ein Punkt des Diagramms und die Verteilung dieser Phasenpunkte gibt uns die Energieverteilung, wenn wir bedenken, daß die Energie in einem

Punkt durch die Bestimmungsstücke (nach §§ 2, 3 $A = b^2/2\mu$) der durch ihn hindurchgehenden Ellipse der konzentrischen Schar gegeben ist:

Das Ziel der statistischen Betrachtungen ist es, die Dichte, mit welcher die Punkte im Diagramm verteilt sind, oder die „Phasendichte“, zu ermitteln, und zwar für den *wahrscheinlichsten* Zustand des aus allen Resonatoren bestehenden Gesamtsystems, bei welchem sich die Resonatoren untereinander und mit der Strahlung im Gleichgewicht befinden.

Nach dem ersten elektrodynamischen Teil der Untersuchung kann nun jeder Energiewert vorkommen und deshalb müßte die Phasendichte *kontinuierlich* sein, d. h., es müßten in jeder Entfernung vom Nullpunkt Phasenpunkte liegen können. Auf der Mechanik und Elektrodynamik aufgebaute Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen sagen uns indessen noch mehr aus: es ist aus ihnen a priori gewiß, daß die Phasendichte eine *stetige* Funktion des Ortes sein muß, welche auf den elliptischen Kurven konstante Werte annehmend, sich stetig vom Nullpunkt nach außen hin ändert. Der genauere Verlauf dieser Funktion soll gerade im zweiten statistischen Teil aufgefunden werden. Aber in diesem war *Planck* gezwungen, anzunehmen, daß die Punkte in der Phasenebene *diskontinuierlich* verteilt sind und nur auf den diskreten, der Beziehung $A = h\nu$ genügenden (in Fig. 1 eingezeichneten) Kurven liegen können. Denn nur so war es möglich, zum richtigen Strahlungsgesetz zu gelangen.

Um diese Härten zu beseitigen und gleichzeitig die nötig gewordene Abänderung der Elektrodynamik auf ein Minimum zu beschränken, änderte *Planck* seine Hypothese insofern ab, als er annahm, daß zwar die *Absorption* des linearen Resonators nach den uns bekannten Gesetzen erfolgt, derselbe jedoch im allgemeinen nicht strahlen kann, d. h. daß er keine „Dämpfung“ besitzt.

Auf dem Gebiete der *Emission* läßt sich unser Vorstellungsvermögen einen quantenhaften Prozeß viel eher gefallen; es wird daher angenommen, daß Ausstrahlung nur in den Momenten stattfinden kann (aber nicht stattfinden muß), wenn die Energie des Resonators ein ganzes Vielfaches von $h\nu$ beträgt. Und zwar soll er dann auf einmal seinen gesamten Energieinhalt abgeben. Da jetzt die Elektrodynamik von vornherein aufgegeben wird, so ist auch die Schlußfolgerung auf stetige Änderung der Phasendichte nicht mehr zwingend, aber mit Rücksicht auf die Absorptionsverhältnisse muß sie nach wie vor kontinuierlich sein. Statt der Annahme der diskontinuierlichen Verteilung der Wahrscheinlichkeit führt *Planck* deshalb die neue ein, daß sie zwar kontinuierlich, aber unstetig verteilt ist: Innerhalb der ringförmigen Gebiete vom Flächeninhalt $\Delta g = h$, welche durch die ausgezeichneten Kurven der Fig. 1 begrenzt werden, soll die Wahrscheinlichkeit oder, was dasselbe ist, die Phasen-

dichte konstant sein und nur an den Grenzkurven selbst zum nächsten Gebiet treppenartig abfallen (bzw. ansteigen). Für die schwarze Strahlung ergibt sich unter diesen Voraussetzungen dieselbe spektrale Verteilung wie unter den früheren.

Das Wirkungsquantum h erhält somit die Bedeutung des numerischen Betrages eines *Elementarbereiches der Wahrscheinlichkeit*, insofern als die Statistik zwischen verschiedenen Punkten eines solchen Bereiches Δg nicht unterscheidet.

Die „statischen“ Phasenbahnen repräsentieren nach der neuen Auffassung nicht mehr die einzig möglichen Bewegungen, sondern sind nur insofern ausgezeichnet, als sie die Begrenzungen der Elementarbereiche darstellen. Eine interessante Folgerung aus diesen Hypothesen besteht darin, daß man den Resonatoren ihre Energie nicht vollständig entziehen kann, indem man sie mit Strahlung von sehr geringer Intensität (d. h. sehr tiefer Temperatur) ins Gleichgewicht setzt. Denn wenn sich alle Phasepunkte, von welchen jeder einen Resonator darstellt, im innersten Elementarbereich befinden, so ist weitere Energieverminderung nicht möglich, da nach obigem Ausstrahlung nur für Energiewerte $A = n h\nu$ (d. h. von den statischen Kurven aus) stattfindet. Daher besitzt das System auch im absoluten Nullpunkt der Temperatur eine sogenannte *Nullpunktsenergie* vom durchschnittlichen Betrage $h\nu/2$ pro Resonator.

Geht man von dem linearen Resonator zur Betrachtung anderer Systeme über, so liegen die Verhältnisse ganz analog: immer kann man die statischen Bahnen entweder als die einzigen möglichen auffassen oder aber die Existenz aller mit der Mechanik verträglichen Bahnen zulassen und die statischen nur als Wahrscheinlichkeitstheoretisch ausgezeichnete betrachten. Die letztere Auffassung, deren Vertreter *Planck* ist, hat in keinem Falle zu Widersprüchen mit der Erfahrung geführt, vielmehr kann man vielleicht von ihr die Aufklärung einzelner, bis jetzt dunkler Probleme erwarten (spezifische Wärme zweiatomiger Gase). Eine scheinbare Schwierigkeit, die sich in einem Spezialfall (Theorie des Rotationspektrums) ergab, hat *Planck* neuerdings in überraschender Weise hinweggeräumt. Auch die Bohrsche Theorie (§§ 7, 8) läßt sich mit diesem Standpunkt ohne weiteres vereinbaren, wenn man die Bedeutung der Bohrschen Frequenzbedingung etwas verschiebt: Man braucht nur anzunehmen, daß Strahlung (bzw. Energieänderung) normalerweise nicht stattfindet, wenn aber das Elektron gestört wird, dasselbe in eine neue Bahn überspringt, wobei die ausgesandte Schwingungszahl nach der Frequenzbedingung (16) durch die Energien der Grenzen des alten und neuen Elementarbereiches bestimmt wird.

§ 17. *Struktur des Phasenraumes.* — Im Lichte der Ausführungen des letzten Paragraphen lassen sich die Standpunkte, welche den beiden

Fassungen (5) und (5a) bzw. (5b) der Planckschen Quantenbedingung zugrunde liegen, wie folgt präzisieren: Im ersten Falle wird das Doppelintegral über Phasenpunkte, welche verschiedenen Energieinhalten eines Resonators entsprechen, ausgedehnt, d. h. die statischen Kurven, werden aus einer Betrachtung aller Zustände, welche der Resonator unter ganz verschiedenen Bedingungen annehmen kann, erschlossen. Im zweiten erstreckt sich die Integration über eine individuelle, ohne äußere Störung bei konstanter Energie verlaufende Bewegung des Resonators. Dementsprechend kann man auch bei der Behandlung mehrdimensionaler Systeme an die eine oder die andere Auffassung anknüpfen. Den zweiten Weg hat Sommerfeld beschritten (§ 11), der erste wurde gleichzeitig von Planck eingeschlagen.

Im allgemeinen Fall von f Freiheitsgraden mit den Variablen q_i und Impulsen p_i ($i=1, 2 \dots f$) entspricht einem Augenblickszustand oder einer „Phase“ des Systems ein spezielles Wertesystem der $2f$ Bestimmungstücke p_i, q_i . Die Gesamtheit aller Phasen bildet nicht eine Ebene, sondern eine Mannigfaltigkeit von $2f$ Dimensionen; einen idealen $2f$ -dimensionalen „Phasenraum“, wenn man die p_i, q_i als rechtwinkelige Koordinaten auffaßt. Auch hier fragt Planck nach den Elementargebietes ΔG der Wahrscheinlichkeit oder nach der „Struktur des Phasenraumes“. Da jedes einzelne Produkt $p_i \cdot q_i$ schon die Dimension einer Wirkung hat, so muß der Rauminhalt des Elementargebietes (von $2f$ -Dimensionen)

$$\Delta G = h^f$$

gesetzt werden. Wie findet man nun die Begrenzungen der Elementarbereiche ΔG ? Planck tut dies, indem er f Ausartungen der allgemeinen Bewegung des Systems aussucht, von denen jede eindimensional verläuft, und die daher nach § 3 behandelt werden können. Aus den Lösungen dieser Spezialfälle wird dann die allgemeine Lösung aufgebaut.

Ob es in jedem Falle möglich, f ausgeartete Bewegungen von der geforderten Beschaffenheit anzugeben, ist noch nicht untersucht. Jedoch läßt sich diese Forderung jedenfalls in einer umfassenderen Gruppe von Systemen erfüllen, als es die bedingt periodischen (§ 12) sind; und für diese letztere Klasse von Bewegungen lassen sich die Planckschen Vorschriften vollständig durchführen. Z. B. wären bei der Keplerbewegung des § 11 ($f=2$) die Kreisbahn ($r = \text{const}$) und die zu einer Geraden ausartende Ellipse vom Achsenverhältnis Null ($\varphi = \text{const}$) zu betrachten; beim Starkeffekt ($f=3$) die drei auf S. 247. besprochenen Ausartungen (Kreisbahn und die beiden Pendelbahnen). Man kann nun allgemein zeigen, daß für ein bedingt periodisches System der Ausdruck für den Rauminhalt des Elementarbereichs im allgemeinen in f Faktoren zerfällt.

$$\Delta G = \Delta g_1 \cdot \Delta g_2 \cdot \dots \cdot \Delta g_f,$$

von denen jeder (Δg_i) den Flächeninhalt eines Be-

reiches der entsprechenden Koordinatenebene (p_i, q_i) vom Betrage h darstellt; ferner, daß die quantentheoretisch ausgezeichneten (statischen) Bewegungen des Systems genau mit den durch die Bedingungen (29), (29') des § 12 festgelegten zusammenfallen¹⁾. Demnach waren in der Planckschen Theorie die Quantenbedingungen (29) für bedingt periodische Systeme, nebst den aus ihnen in den §§ 13 und 15 für Spezialfälle gezogenen Schlüssen bereits implizite (obwohl, wie es scheint, bis jetzt nur teilweise erkannt) enthalten.

Auf eine von Einstein²⁾ gegebene interessante Fassung derselben Bedingungen können wir im Rahmen dieses Aufsatzes nicht eingehen, wir wollen jedoch an dieser Stelle einen wichtigen Gesichtspunkt, der an die Auffassung, daß die statischen Bahnen die einzigen möglichen sind, anknüpft und von Ehrenfest (1916) herrührt, kurz erwähnen. Man betrachte die Änderung, welche ein System erfährt, wenn man einen äußeren Parameter desselben (d. h. nicht eine der Variablen p, q) langsam beeinflusst, z. B. wenn man im Starkeffekt das äußere elektrische Feld allmählich anwachsen läßt. Einen solchen Prozeß nennt man eine „adiabatische Zustandsänderung“, weil dabei die Energie des Systems nur durch Vermittlung des äußeren Parameters, nicht aber durch direkte Zuführung lebendiger Kraft verändert wird; genau wie bei der adiabatischen Kompression eines Gases eine Änderung des Energieinhalts nur durch die aufgewandte Arbeit und nicht durch direkten Wärmeaustausch erfolgt. Im Anfangszustand führt das System nach der Quantentheorie irgend eine statische Bewegung aus; geht man von einer solchen aus, und unterwirft dasselbe einem unendlich langsamen adiabatischen Prozeß, so kann man einerseits die Quantenbedingungen vorübergehend außer Acht lassen und nach der Bewegungsform fragen, welche aus der ursprünglichen rein mechanisch hervorgeht. Denn die Anfangsbewegung erfährt bei diesem Prozeß nach den Gesetzen der Mechanik eine stetige Veränderung, so daß ihr ganz eindeutig in jedem Augenblick eine neue entspricht. Andererseits könnte man für jeden Wert des Parameters die Quantenbedingungen aufstellen und die mit ihnen verträglichen statischen Bahnen ermitteln. Es entsteht nun die Frage, ob Mechanik und Quantentheorie sich ununterbrochen gegenseitig stören und durchkreuzen, oder ob sie übereinstimmend auf dieselben Bewegungsformen führen? Der Inhalt der Ehrenfestschen Adiabatenhypothese besteht darin, daß das Letztere angenommen wird: *Quantentheoretisch zulässige Bewegungen gehen durch einen unendlich langsamen adiabatischen Prozeß*

¹⁾ Nach unveröffentlichten Untersuchungen des Verfassers. In gewissen Spezialfällen muß man von beiden Standpunkten aus an Stelle von p in (29) $p-p_0$ (vgl. § 3) schreiben.

²⁾ A. Einstein, Verh. d. D. phys. Ges. 19, S. 82, 1917.

(rein mechanisch) wieder in quantentheoretisch zulässige über. Hieraus folgt, daß diejenigen Konstanten der Bewegung, welche nach den Quantenbedingungen (25) der Universalkonstanten $n \cdot h$ gleich gesetzt werden, sich während einer adiabatischen Zustandsänderung nicht ändern können oder, wie man sich ausdrückt, „adiabatisch invariant“ sind. Die Prüfung dieser Hypothese für periodische (*Ehrenfest*) und bedingt periodische (*Burgers*) Systeme ergab, daß die Quantenintegrale der §§ 11 und 12 in der Tat adiabatische Invarianten darstellen.

Die Adiabatenhypothese hat bereits zur Aufklärung gewisser begrifflich schwieriger Fälle beigetragen; ihre Wichtigkeit liegt auf der Hand, wenn man bedenkt, daß man durch adiabatische Prozesse von einfachen Systemen zu komplizierteren übergehen kann. Natürlich kann man diese Hypothese auch auf den andern Standpunkt, daß die statischen Bewegungen nicht die einzig möglichen, sondern nur wahrscheinlichkeitstheoretisch ausgezeichnet sind, übertragen, indem man in ihrer Formulierung das Wort „zulässige“ durch „ausgezeichnete“ ersetzt.

§ 18. *Schluß*. — Durch die vorangehenden Ausführungen, besonders des II. und III. Abschnittes, wird der Leser den Eindruck gewonnen haben, daß die Plancksche Theorie auf dem noch jungen Gebiet ihrer Anwendungen auf die Atomistik und Spektroskopie bereits eine Reihe gesicherter Ergebnisse aufzuweisen hat, welche man ohne Übertreibung als große Erfolge bezeichnen kann, und welche den Versuch rechtfertigen, diesen Gegenstand einem größeren Leserkreise zugänglich zu machen. Jeder, der auf diesem Gebiete arbeitet, ist sich indessen bewußt, daß wir noch weit davon entfernt sind, überall klar zu sehen: Noch viele begriffliche und rechnerische Schwierigkeiten müssen überwunden, viele provisorische Vorstellungen verschoben oder ersetzt werden.

Zunächst wird man die Frage stellen, wie man bei allgemeineren mechanischen Systemen als die bedingt periodischen die quantentheoretisch zulässigen Bewegungen auffinden kann. Ansätze zu ihrer Beantwortung sind bereits vorhanden: Wir haben bereits erwähnt, daß die Plancksche Behandlungsweise über den Bereich des bedingt periodischen hinausgreift, wenn es auch nicht leicht sein dürfte, zu den eindeutigen Vorschriften für ihre allgemeine Durchführung zu gelangen. Andererseits hat *Burgers*¹⁾ auf eine von *Delaunay* (1860) in die Himmelsmechanik eingeführte Methode hingewiesen, deren begrifflicher Inhalt darin besteht, ein System durch eine Reihe nach einem bestimmten Verfahren sukzessive auszuwählender bedingt periodischer Systeme beliebig weit zu approximieren. Der Verfasser war bereits ohne Kenntnis der Delaunayschen Unter-

suchung bei der Behandlung spezieller Beispiele auf die Möglichkeit einer solchen Approximation aufmerksam geworden. Die von ihm nach diesem Verfahren ausgeführten Berechnungen über das Spektrum des neutralen Heliums (Dreikörperproblem) scheinen aber leider zu keinen großen Hoffnungen auf die Methode zu berechtigen. Schließlich dürfte es möglich sein, die im letzten § besprochene Adiabatenhypothese von *Ehrenfest* als heuristisches Mittel zu verwenden.

Dies sind indessen rein praktische Fragen, deren Lösung uns vielleicht schon die allernächste Zukunft bringen wird. Ernster jedoch scheinen die Schwierigkeiten zu sein, welche mit der prinzipiellen Seite der von *Bohr* gemachten Annahmen (§§ 7, 8) zusammenhängen. Wir haben an verschiedenen Stellen erwähnt, daß sich die Quantentheorie in bewußten Gegensatz zur Elektrodynamik setzt und der letzteren im Atominnern nur eine beschränkte Gültigkeit zugesteht. Wie muß man aber die Elektrodynamik abändern, um diese Gegensätze auszugleichen? Daß es eine Synthese der beiden Lehren ist, welche uns fehlt, sieht man u. a. aus dem folgenden Umstand: Der Starkeffekt wird durch die Quantentheorie vollständig erklärt, während die Elektrodynamik für ihn versagt; umgekehrt ist es bis jetzt bei der scheinbar verwandten Erscheinung des Zeemaneffekts (Aufspaltung von Spektrallinien im Magnetfeld), hier kommt man vorläufig mit der Elektrodynamik weiter als mit der Quantentheorie (wenn auch zu keiner vollständigen Erklärung). Warum findet während der Bewegung in einer statischen Bahn keine Strahlung statt, und wie liegen die Verhältnisse, während das Elektron von einer statischen Bahn zu einer andern springt? Die einzigen Tatsachen, welche uns über den letzteren Vorgang bekannt sind, sind die Bohrsche Frequenzbedingung (§ 8) und die Polarisationsregel beim Starkeffekt (§ 15). Und diese beiden Gesetze tragen in ihrer heutigen Fassung einen gewissermaßen teleologischen, den Naturforscher geradezu verletzenden Charakter, so daß viele Fachgenossen sich an diesen „Bauernregeln“ mit Recht stoßen. Es wäre in der Tat sehr erwünscht, den Emissionsvorgang in allen Einzelheiten zu überblicken und die Erklärung der erwähnten Gesetze einzusehen. Wenn diese Forderungen für den Augenblick auch zu hoch gespannt erscheinen, so könnte man vielleicht schon jetzt mit mehr Aussicht auf Erfolg versuchen, durch Einbeziehen der Freiheitsgrade des Äthers die Frequenzbedingung auf dieselbe Form (25) zu bringen, wie die für die Materie gültigen Quantenbedingungen.¹⁾

Wenn demnach die Quantentheorie noch viele

¹⁾ *J. M. Burgers*, Amsterdam Proceedings, S. 170, 1917.

¹⁾ Wie *A. Rubinowicz* (Phys. Zs. 18, S. 96, 1917) gezeigt hat, läßt sich dies für die Theorie der schwarzen Strahlung durchführen; auch die im letzten Satz des Textes enthaltene Bemerkung verdanke ich Herrn *Rubinowicz*.

Lücken auszufüllen hat, vielleicht sogar erst in den Anfängen steckt, können wir immerhin mit dem Tempo des Anwachsens der Kenntnisse vom Atom, welche wir ihr verdanken, zufrieden sein. Wer den Gang der Entwicklung in der letzten Zeit und die erreichten Erfolge ohne Voreingenommenheit überblickt, muß zugeben, daß das Werk von *Max Planck* uns auf dem Wege zum letzten Ziel der exakten Naturwissenschaften, der Erkenntnis der Struktur von Materie und Äther, um eine Strecke weitergebracht hat, welche noch vor wenigen Jahren auch den kühnsten Hoffnungen in weite, unbestimmte Ferne zu führen schien.

Über den Begriff des Zufalls und den Ursprung der Wahrscheinlichkeitsgesetze in der Physik.

Von Prof. M. v. Smoluchowski †, Krakau.

I.

Die Wahrscheinlichkeitsrechnung, welche seit Beginn ihrer Entwicklung mit größtem Erfolg hauptsächlich in dem sonst der mathematischen Behandlung wenig zugänglichen Bereich sozialer und biologischer Vorgänge angewendet wurde, hat sich in den letzten Zeiten ein überaus wichtiges Anwendungsgebiet erobert: die Physik. Und zwar ist damit nicht etwa die seit *Gauß*' Zeiten als eigene Hilfsdisziplin ausgebildete Theorie der Fehlerausgleichung bei physikalischen Messungen gemeint, sondern gerade das eigentliche Gerüst dieser Wissenschaft, das System der theoretischen Physik.

Zum ersten Male in den Jahren 1857—1860 von *Clausius* und *Maxwell* als eigenartiges mathematisches Hilfsmittel in die kinetische Gastheorie eingeführt, hat die Wahrscheinlichkeitsrechnung, nach einer vorübergehenden Periode der Stagnation, infolge des schließlichen Sieges der atomistischen Anschauungsweise eine für die Physik ganz grundlegende Bedeutung gewonnen und bildet heute das wichtigste Werkzeug bei Forschungen auf dem Gebiete der modernen Theorien der Materie, der Elektronik, Radioaktivität und Strahlungstheorie. Entspricht doch ihr Wesen durchaus der heute zur Herrschaft gelangten Tendenz, sämtliche Gesetze der Physik¹⁾ — nach dem Vorbild der kinetischen Gastheorie — auf Statistik verborgener Elementarereignisse zurückzuführen, wobei die „Einfachheit“ derselben als sekundäre Folge des Wahrscheinlichkeitsgesetzes „der großen Zahlen“ aufgefaßt wird.

Trotz dieser enormen Ausdehnung des Anwendungsbereiches der *Wahrscheinlichkeitsrechnung*

¹⁾ Von dieser Tendenz sind bisher nur die Lorentz'schen Gleichungen der Elektronentheorie, das Energiegesetz und Relativitätsprinzip unberührt geblieben, aber es ist wohl möglich, daß im Laufe der Zeit auch hier exakte Gesetzesformen durch statistische Regelmäßigkeit ersetzt werden dürften.

hat die exakte Analyse der ihr zugrunde liegenden Begriffe nur geringe Fortschritte gemacht; es gilt wohl noch heute der Satz, daß keine zweite mathematische Disziplin auf so unklaren und schwankenden Grundlagen aufgebaut ist. So werden die Grundfragen nach der Subjektivität oder Objektivität des Wahrscheinlichkeitsbegriffes, nach der Definition der Zufälligkeit usw. von verschiedenen Autoren in diametral entgegengesetzter Weise beantwortet. Insbesondere ist auch eine allgemeine und mathematisch exakte Präzisierung der für die Anwendbarkeit dieser Rechenmethode charakteristischen Bedingungen noch immer ausständig, und man pflegt sich in dieser Hinsicht meist auf ein intuitives Wahrscheinlichkeitsgefühl zu verlassen.

Als kleiner Beitrag zu derartigen Untersuchungen mögen die nachfolgenden Bemerkungen aufgefaßt sein, welche von der Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung in der Physik ausgehen, in der gewisse grundsätzliche Schwierigkeiten in besonders krasser Form auftreten. Ich will eingestehen, daß gerade das Unbefriedigende der diesbezüglichen Ausführungen in gewissen, sonst höchst beachtenswerten neueren Werken die Entstehung dieser Studie veranlaßt hat. Im übrigen bezweckt dieselbe selbstverständlich keineswegs eine allseitige und endgültige Aufklärung des ganzen damit zusammenhängenden Komplexes philosophischer Fragen, sondern will nur eine Anregung zu weiteren Untersuchungen in einer bestimmten Richtung geben, indem einige *Leitgedanken* hervorgehoben werden, welche die bisher allzusehr vernachlässigte objektive Seite des Wahrscheinlichkeitsbegriffes ins rechte Licht setzen sollen.

II.

Die Frage, welche Ereignisse in den Geltungsbereich der Wahrscheinlichkeitsrechnung fallen, wird wohl allgemein dahin beantwortet: diejenigen, deren Eintritt vom Zufall abhängt. Die Untersuchung dieses letzteren Begriffes ist also jedenfalls das Primäre, und wir werden uns vor allem klar zu machen suchen, *wodurch das Wesen des Zufalls gekennzeichnet ist*. Damit hängen zwei vielumstrittene Probleme zusammen, deren Schwierigkeit angesichts der exakten mathematischen Spekulationen der theoretischen Physik sich besonders fühlbar macht, nämlich:

1. Wie ist es möglich, daß sich der Effekt des Zufalls berechnen lasse, daß also *zufällige Ursachen gesetzmäßige Wirkungen* haben?
2. Wie kann der Zufall entstehen, wenn alles Geschehen nur auf regelmäßige Naturgesetze zurückzuführen ist? oder mit anderen Worten: *Wie können gesetzmäßige Ursachen eine zufällige Wirkung haben?*

Betrachtet man in populärer Weise den Zufall als die Negation des Gesetzmäßigen, so sind diese Widersprüche gewiß vollständig unüber-

brückbar. Ein solcher Zufallsbegriff ist jedoch mit dem in der heutigen Wissenschaft herrschenden Determinismus unvereinbar. Meist pflegt man sich also die Sache durch die Annahme zu erklären, daß zwar zwischen der betreffenden Ursache und Wirkung ein gesetzmäßiger, kausaler Zusammenhang besteht, daß aber die Art des Zusammenhanges für uns wegen der Komplikation der Erscheinung nicht erkennbar ist, wodurch der Schein der Gesetzlosigkeit entsteht. In diesem Sinne wäre der Zufall als eine uns „*unbekannte Teilursache*“ zu bezeichnen. Damit dürfte wohl auch *Meinong*¹⁾ Auffassungsweise näher verwandt sein, als es den Anschein hat, welcher zufolge Zufälligkeit die „Tatsächlichkeit“ von etwas „Nichtnotwendigem“ bedeuten würde; dabei soll nämlich die negierte Notwendigkeit entweder eine innere oder äußere (relativ zu einem gewissen Komplex von Objekten) sein. Wenn man nun vom deterministischen Standpunkt aus Ursache und Wirkung als stets durch die inneren Notwendigkeitsbeziehungen der Teilereignisse verkettet ansieht, kann von Nichtnotwendigkeit nur in relativem Sinne die Rede sein: insofern die Notwendigkeit äußerlich nicht erkennbar ist, also insofern ein Teil der wirkenden Ursachen unbestimmt ist.

Diese herkömmliche Darstellungsweise, welche das Wesen des Zufalls auf unsere Unkenntnis der wirkenden Gesetze oder Ursachen zurückführt, könnte man allenfalls noch als Beantwortung der zweiten der oben angeführten Fragen gelten lassen, aber es bleibt die erste Frage ungelöst, wieso eine Berechnung der Wirkung unerkennbarer Teilursachen möglich ist.

Die mannigfaltigen philosophischen Analysen des Wahrscheinlichkeitsbegriffes geben hierüber keinen Aufschluß. Überhaupt handelt es sich dem Philosophen dabei meist um etwas ganz anderes als dem Physiker. Er richtet seine Aufmerksamkeit vor allem auf die subjektiven, psychologischen Momente des Wahrscheinlichkeitsgedankens, analysiert die erkenntnistheoretische Bedeutung desselben, untersucht, in welcher Weise sich wahrscheinliche Aussagen, neben wahren und falschen Aussagen, in das System der formalen Logik einordnen lassen, pflegt aber die Frage nach der Art der denselben zugrunde liegenden objektiven Tatsachen nicht näher zu berühren.

Im Gegensatz hierzu interessiert sich die exakte Naturwissenschaft nicht für Aussagen und nicht für subjektive — berechnete oder unberechnete — Vermutungen²⁾, sondern für die objektive oder „mathematische“ Wahrscheinlichkeit, d. i. für die relative Häufigkeit des Eintretens bestimmter zufälliger Ereignisse. Sie gebraucht

¹⁾ A. Meinong, Über Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit, Leipzig 1915.

²⁾ Meinong (loc. cit.) führt den Wahrscheinlichkeitsgrad auf die Stärke „berechtigter Vermutungen“ zurück.

also den — wie *Meinong* treffend bemerkt — so vieldeutigen Begriff der Wahrscheinlichkeit in einem sehr eingeschränkten Sinne, welchem jener Autor und andere Philosophen allerdings lieber die Bezeichnung *Möglichkeitsgrad* beilegen dürften, welcher aber eben erst in diesem engeren Sinne einer exakt mathematischen Behandlung zugänglich wird. Es verhält sich damit ähnlich wie mit vielen anderen Ausdrücken, wie z. B. Kraft, Arbeit, Energie, Wärme, welche der Physiker in wesentlich anderem Sinne versteht, als dies im gewöhnlichen Leben üblich ist.

Offenbar sind also, soweit die Anwendung in der theoretischen Physik in Betracht kommt, alle *Wahrscheinlichkeitstheorien* von vornherein als ungenügend zu betrachten, welche den Zufall als „*unbekannte Teilursache*“ auffassen. Die physikalische Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses kann nur von den Bedingungen abhängen, welche sein Zustandekommen beeinflussen, aber nicht von dem Grade unseres Wissens!

Ich bin mir wohl bewußt, daß dies im Gegensatz zu der allgemein üblichen Auffassung steht, welche eine teilweise Unkenntnis der Ursachen als das wesentliche hier in Betracht kommende Moment ansieht, darum sei als Beleg für unsere Behauptung bemerkt: Die Wahrscheinlichkeitsrechnungen der kinetischen Gastheorie würden ihre Berechtigung auch dann behalten, wenn wir die Beschaffenheit der Moleküle, deren Anfangslagen usw. absolut genau kennen würden und imstande wären, deren Bewegungen mathematisch exakt für alle Zeiten zu verfolgen. Sie wäre dann noch immer zum wenigsten ein ebenso rationelles mathematisches Hilfsmittel wie die abgekürzte Multiplikation oder die Benutzung der Logarithmentafeln (oder des Rechenschiebers) neben der üblichen exakten Multiplikation.

Wie pflegen nun die Vertreter der herkömmlichen Auffassung die Tatsache zu erklären, daß eine Berechnung der Wirkung unbekannter Teilursachen möglich ist? Sie berufen sich auf das „Gesetz der großen Zahlen“ als ein zwar nicht beweisbares, aber empirisch unumstößlich erwiesenes Prinzip. So sagt z. B. *Timerding*¹⁾: „... die unverbrüchliche Kausalität in allem Naturgeschehen mag wohl aufrecht erhalten werden, sie reicht aber nicht hin, um die Regelmäßigkeit des Weltgeschehens vollständig zu erklären. Es gehört vielmehr die Tatsache hinzu, die wir als Gesetz der großen Zahlen bezeichnen, und die bewirkt, daß die Unregelmäßigkeiten, die sonst durch die zufälligen Ereignisse in die Welt eingetragen werden, in dem Gesamtergebnis wieder verschwinden Unser Verstand sträubt sich allerdings dagegen, ein solches Prinzip nur deshalb anzunehmen, weil hier und dort eine Richtigkeit bezeugt wird, vielmehr drängt er dahin, auch einen inneren Grund für einen solchen

¹⁾ H. E. Timerding, Die Analyse des Zufalls, S. 162 (Vieweg 1915).

Ausgleich zu finden. Ein solcher innerer Grund läßt sich aber nicht ermitteln“

Das ist wohl eine wenig erfreuliche Lösung, und man wird trachten, einen anderen Ausweg aus dem Dilemma zu finden. Übrigens bemerkt beispielsweise *Poincaré*, daß auch in der abstrakten Mathematik von Wahrscheinlichkeitsgesetzen geredet werden kann, daß z. B. die Häufigkeit der Zahlen 1, 2, 3, . . . an der letzten Stelle der Zahlenkolonnen einer Logarithmentafel dem gewöhnlichen Wahrscheinlichkeitsgesetz gleichmöglicher Fälle folgt. Wird sich der Mathematiker damit begnügen, hierin das Walten eines unbegreiflichen, rein empirischen Gesetzes der großen Zahlen anzuerkennen?

III.

Ein Fingerzeig zur Lösung der Frage scheint mir darin zu liegen, daß die oben erwähnten Definitionen des Zufalls als unbekannter Teilursache¹⁾ und dergl. zweifellos *viel zu weit sind*. Als *Leverrier* bemerkte, daß die Bewegung des Uranus nicht genau mit der Vorausberechnung übereinstimme, sagte er nicht: das ist Zufall! — Wir haben keine Ahnung, wann eine magnetische Störung stattfinden wird, halten aber das Eintreten derselben doch durchaus nicht für eine Sache des Zufalls.

Es fehlt in diesen Beispielen ein ganz wesentliches Merkmal *desjenigen, was man im gewöhnlichen Leben oder in unserer Wissenschaft als Zufall bezeichnet*, und zwar läßt sich dieses kurz in die Worte fassen: *Kleine Ursache — große Wirkung!* Ein minimaler Unterschied im Eingangsetzen der Roulette — Gewinn oder Verlust einer Unsumme Geldes. *Poincaré*, welcher hierauf nachdrücklich hingewiesen hat, gibt zwar noch zwei Alternativmerkmale des Zufalls an²⁾: Kompliziertheit vieler mitwirkender Ursachen oder gegenseitige Einwirkung zweier für gewöhnlich zu unabhängigen Gebieten gehöriger Vorgänge, doch glaube ich, daß sämtliche dazu gehörigen Fälle sich bei genauer Analyse ebenfalls unter jenen Gesichtspunkt einordnen lassen.

Besonders charakteristisch tritt jenes Merkmal in allen Fällen auf, wo es sich um einen Zustand labilen Gleichgewichts handelt. Denken wir uns einen „idealen“ Würfel auf eine Ecke gestellt, so ist die kleinste Verschiebung des Schwerpunktes aus der Vertikalen schon dafür entscheidend, auf welche der drei unten zusammenstoßenden Flächen der Würfel zu liegen kommen wird. Welche Zahl also obenauf erscheinen wird, das, so sagt man, hängt vom Zu-

¹⁾ *Czuber* (Wahrscheinlichkeitsrechnung, S. 8) sagt „unbekannte und wechselnde Umstände“. Es ist wohl nicht recht klar, was mit „wechselnd“ gemeint ist und wie der Wechsel zu erkennen ist, wenn der Umstand selber unbekannt ist. Vielleicht ist das aber ein intensives Herausfühlen der Kriterien, die wir später besprechen werden.

²⁾ *H. Poincaré*, Calcul des probabilités, Paris 1912, Introduction.

fall ab. Mathematisch ausgedrückt: die Wirkung y (obenauf erscheinende Zahl) hängt von der Ursache x (Lage des Schwerpunktes) derart ab, daß die Funktion $y = f(x)$ in dem betreffenden Gleichgewichtswerte x_0 eine Unstetigkeit aufweist.

Nebstbei bemerkt, setzt sich die Ursache in diesem Falle eigentlich aus zwei Variablen zusammen: wenn man sich den Schwerpunkt O und die drei in der unteren Ecke E zusammenstoßenden Kanten auf die Horizontalebene projiziert, sieht man, daß die Entfernung $r = \overline{OE}$ in der so erhaltenen Projektion für die Geschwindigkeit maßgebend ist, mit welcher das Umfallen erfolgt; die durch einen Winkel θ definierbare Richtung des Vektors OE in bezug auf die drei Kantenlinien für die Zahl, welche obenauf erscheinen wird.

Nun entzieht sich aber ein derartiger Zufall jeder apriorischen Berechnung und kann auch niemals die Grundlage zur Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung bilden. Denn solange man die bestimmenden Ursachen (Richtung und Größe des Vektors OE) nicht mit genügender Genauigkeit kennt, läßt sich bezüglich des Effektes überhaupt gar nichts voraussagen. Kennt man sie aber, so ist die Wirkung mit Gewißheit vorzusehen, und es bleibt kein Raum für Wahrscheinlichkeit übrig.

Als Beispiel eines unberechenbaren Zufalls sei noch ein anderer Fall angeführt: wenn ein Artillerist mit einem mathematisch exakt schießenden Geschütz nach einem Ziel schießt, dessen Entfernung ihm unbekannt ist. Es fehlt ihm die Kenntnis einer der Variablen, von denen die richtige Elevation abhängt, und es wäre ein blinder Zufall, wenn er einen Treffer erzielen würde. Von irgend einer Vorausberechnung, von einer Wahrscheinlichkeit in unserem Sinne, kann da gar nicht die Rede sein, solange uns die Psychologie jenes Artilleristen nicht näher bekannt ist.

Sobald wir aber wissen, daß derselbe eine gewisse Methode systematischen Einschießens anwendet, oder sobald gewisse mechanische Hilfsmittel von später zu besprechender Art (z. B. Rotation des Geschützrohres um die Lagerachse) mitspielen, wird die Aufgabe eine ganz definierte, und läßt sich (mit Rücksicht auf die Größe des Zieles und seine Entfernung usw.) eine bestimmte Treffwahrscheinlichkeit angeben.

Der einer Wahrscheinlichkeitsberechnung entsprechende — vielleicht darf man sagen: der „ge-regelte“ Zufall zeichnet sich also vor dem Zufall in weiterem Sinne durch ein wesentliches Charakteristikum aus: *eine gewisse Regelmäßigkeit der Wirkung* bei oftmaliger Wiederholung des Vorganges, *unabhängig von der speziellen Art der Ursache*.

Läßt man den vorher besprochenen Würfel aus der Höhe eines Meters auf eine ideal ebene (unvollkommen elastische) Unterlage fallen, so ändert sich jener Vorgang in wesentlicher Weise.

Der Würfel prallt ab, steigt empor und wiederholt diese Bewegungen mehrmals mit abnehmender Amplitude und unter Annahme scheinbar unregelmäßiger Rotationsbewegungen, bis er auf irgend einer seiner sechs Seiten liegen bleibt. Auf welche er schließlich zu liegen kommt, muß natürlich von der Art der anfänglichen Abweichung aus der axial-lotrechten Stellung abhängen, aber die Funktion $y = f(r, \theta)$, welche diese Abhängigkeit ausdrückt, wird so beschaffen sein, daß bei kontinuierlicher Variation der zwei die Anfangslage definierenden Variablen r, θ in äußerst raschem Wechsel Gebiete durchschritten werden, welche allen möglichen Endlagen entsprechen, derart, daß bereits innerhalb eines äußerst kleinen Variabilitätsbereiches V der Achsenstellung (in bezug auf die Lotrechte) die den Zahlen 1—6 zugehörigen Bereiche ungefähr flächengleich werden. Die Größe V könnte man vielleicht mit dem Namen Ausgleichsgebiet belegen.

Würde man nun versuchen, den Würfel vor dem Fallenlassen durch menschliche Hilfsmittel in irgend einer Weise zu orientieren, so ist klar, daß dabei gewisse Einstellungsfehler trotz größter Sorgfalt unvermeidlich sind. Den Bereich dieser unvermeidlichen Fehler wollen wir als Schwankungsbereich Ω bezeichnen, und man darf wohl annehmen, daß die Verteilungsfunktion $\varphi(r, \theta)$, welche die relative Häufigkeit jener Fehler bei unzähliger Wiederholung der Versuche darstellt, einen regelmäßigen „analytischen“ Charakter besitzt. Ist daher das durch die Art der zwangsläufigen Funktion $f(r, \theta)$ bestimmte Ausgleichsgebiet V klein im Vergleich zum individuellen Schwankungsbereich Ω , so ist leicht einzusehen, daß schließlich für alle Zahlen 1—6 eine gleiche Wahrscheinlichkeit resultieren muß, *unabhängig von der speziellen Art der beabsichtigten Einstellung und von der individuellen Variationsfunktion $\varphi(r, \theta)$* . Das Einzelereignis ist also nicht vorauszusehen, wohl aber die *Gesamtverteilung* der Ereignisse bei fortgesetzter Wiederholung. In einem solchen Falle *waltet der Zufall in gesetzmäßiger Weise*.

Einfacher als der obige Fall ist das Beispiel der Roulette, an welchem *Poincaré*¹⁾ analoge Betrachtungen anstellt, oder das Beispiel der einem Schützen als Ziel dienenden rotierenden Sektorenscheibe. Ob derselbe einen schwarzen oder weißen Sektor treffen wird, hängt vom Zeitpunkt ab, wann das (feststehende) Gewehr abgedrückt wird. Man kann aber immer die Scheibe in so rasche Rotation versetzen, daß die Treffsicherheit des Schützen ausgeschaltet wird. Mag er sich in einem beliebigen Moment entschließen, loszudrücken, jedenfalls vergeht vom Entschluß bis zur Tat noch eine unbestimmte, in gewissen Grenzen variable Zeit, so daß die Wahrscheinlichkeit, daß der Schuß gerade zur Zeit t losgeht,

durch eine (im Schwankungsbereich von t bis $t + \tau$ von Null merklich verschiedene) Funktion $\varphi(t)$ dargestellt wird, von der anzunehmen ist, daß sie keine singulären Eigenschaften, wie Unstetigkeiten, außerordentlich viele Maxima und Minima und dergl., aufweist, deren Form aber sonst gleichgültig ist.

Entfallen also auf den Schwankungsbereich τ der Zeit genügend viele Rotationen der Scheibe, so *verschwindet der Einfluß der individuellen Form der Verteilungsfunktion $\varphi(t)$* , die Wahrscheinlichkeit, einen weißen oder schwarzen Sektor zu treffen, hängt dann nur vom relativen Flächeninhalt derselben ab. Man pflegt dann von jener Wahrscheinlichkeit schlechthin zu reden, ohne Rücksicht auf die Funktion φ , aber stillschweigend macht man doch betreffs φ die vorher erwähnten Annahmen. Jene Wahrscheinlichkeitsüberlegung würde beispielsweise ganz gegenstandslos werden, falls das Gewehr mit der Sektorenscheibe mittels eines elektrischen Kontaktes in passender Weise verbunden wäre.

In letzter Linie basiert die ganze Argumentation offenbar auf der Tatsache, daß jede (differenzierbare) Funktion sich im Bereich genügend kleiner Veränderungen der unabhängigen Variablen angenähert proportional mit denselben ändert, und sie läßt sich durch eine einfache geometrische Analogie illustrieren: wenn man auf Papier, das in schmale, gleichbreite, alternierend weiße und schwarze Flächenstreifen zerlegt ist, aus freier Hand eine beliebige (aber nicht zu kleine und nicht zu unregelmäßige!) geschlossene Kurve zieht, so wird der von derselben ausgeschnittene „weiße“ und „schwarze“ Flächeninhalt sehr nahe gleich groß sein, ohne Rücksicht auf die Art jener Kurve. Letztere entspricht dem, was wir individuellen Schwankungsbereich genannt haben, während die Zerlegung des Papiers in Flächenstreifen durch die Art der zwangsläufigen Kausalrelation $y = f(x)$ bestimmt ist.

Somit sehen wir, wie für die *Wirkung* des Zufalls ein bestimmtes Gesetz resultieren kann, ohne Rücksicht auf die spezielle Form jener unbekanntenen, primären Verteilungsfunktion φ , womit *der erste der im II. Abschnitte hervorgehobenen Widersprüche seine Aufklärung findet*. Allerdings muß man zugestehen, daß unsere Überlegungen das *eigentliche Wesen* des Zufalls noch nicht erschöpfend darstellen, denn sie beruhen ja auf der Annahme einer Verteilungsfunktion φ für die zufälligen Schwankungen der Ursache, von der überdies eine gewisse Eigenschaft (ein „regelmäßiger Verlauf“) vorausgesetzt wird. Dieser Umstand findet seinen Ausdruck in einer — übrigens ganz zutreffenden Aussage, mit welcher sich Mathematiker¹⁾ über diese Fragen hinwegzusetzen lieben: Aufgabe der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist nicht *Erklärung* der Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses, sondern die *Ermittle-*

¹⁾ *Poincaré*, loc. cit.

¹⁾ Siehe z. B. *E. Borel*, *Le Hasard*, Paris, Alcan, 1914, S. 15.

lung derselben auf Grundlage einer anderen Wahrscheinlichkeit, nämlich der als bekannt angenommenen Wahrscheinlichkeit eines einfacheren, dasselbe verursachenden (oder dadurch bewirkten) Vorganges.

IV.

Fassen wir das bisher Gesagte in verallgemeinerter Form zusammen:

Man nennt *Zufall* eine spezielle Art von Kausalrelationen. Man sagt nämlich gewöhnlich, daß ein Ereignis y vom Zufall abhängt, wenn es eine solche Funktion einer veränderlichen (eventl. auch ihrem Werte nach unbekanntem oder absichtlich ignorierten) Ursache oder Teilbedingung x ist, daß sein Eintreten oder Nicht Eintreten von einer sehr kleinen Änderung des x abhängt („klein“ im Verhältnis zum Schwankungsbereich des x).

Dieser populäre *Zufallsbegriff* eignet sich jedoch nicht als Grundlage eines exakt definierbaren *Wahrscheinlichkeitsbegriffes*. Von einem die Größe y betreffenden mathematischen Wahrscheinlichkeitsgesetz $W(y)$ kann man erst dann sprechen, wenn die Kausalrelation $y = f(x)$ außer der erwähnten Eigenschaft noch eine spezielle besitzt: nämlich wenn die Verteilung der y , wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, *unabhängig ist von der Art der Verteilungsfunktion $\varphi(x)$* , welche die relative Häufigkeit der x bestimmt (vorausgesetzt, daß die Funktion $\varphi(x)$ einen „regelmäßigen“ Verlauf habe).

Eine hierzu hinreichende mathematische Bedingung läßt sich für den Fall einer einzigen unabhängigen Variablen leicht aufstellen, wenn man die früher dargelegten Beispiele ins Auge faßt. Es genügt nämlich, daß die Funktion $y = f(x)$ einen derartigen „oszillierenden“ Charakter habe, daß:

1. für jeden x_0 -Wert in dem Schwankungsbereich Ω ein solches, im Verhältnis zu Ω äußerst kleines Δx angebar ist, daß die Funktion $y = f(x) = f(x_0 + \varepsilon \Delta x)$ sämtliche y -Werte (innerhalb gewisser Grenzen) durchläuft, sobald die Variable ε die Werte von 0 bis 1 durchläuft;
2. daß der Bruchteil des ε -Gebietes, welcher einem gewissen Gebiet von y -Werten entspricht, für alle innerhalb Ω gelegenen x_0 -Punkte (annähernd) gleich groß ist.

Für jedes x gibt es also einen kleinsten Bereich Δx , welchem eine Variation über alle Werte y entspricht, und die Größe desselben definiert gewissermaßen die Struktur der Kausalfunktion $f(x)$; je „feinkörniger“ dieselbe ist, d. h. je kleiner jene Δx sind, desto geringer sind die Anforderungen, welche man betreffs der „Regelmäßigkeit“ der primären Verteilungsfunktion $\varphi(x)$ stellen muß, um ein von der Art derselben unabhängiges Resultat für die Verteilung $W(y)$ zu erhalten.

Natürlich ist dabei umgekehrt ein jeder y -Wert durch eine Menge verschiedener x realisierbar, d. h. die inverse Funktion ist in hohem Grade *vieldeutig*: die gleiche Wirkung kann durch sehr verschiedene ursächliche Konstellationen hervorgebracht werden — ebenfalls ein sehr charakteristischer Zug jener Kausalrelationen, welche die Entstehung von Wahrscheinlichkeitsgesetzen veranlassen.

Spezielle Beispiele derartiger funktionaler Zusammenhänge sind leicht zu geben, z. B.: $y = \sin\left(\frac{x}{a}\right)$. Setzen wir voraus, daß a äußerst klein ist im Vergleich zum Schwankungsbereich der „Ursache“ x , so wird auch $\Delta x = \frac{2\pi}{a}$ sehr klein, und es resultiert für die „Wirkung“ y eine von der Wahrscheinlichkeit der x weitgehend unabhängige Häufigkeitsverteilung:

$$W(y) dy = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{1-y^2}} dy.$$

Noch einfacher ist der früher betrachtete Fall der rotierenden Scheibe. Hierbei nehmen wir als x die Zeit t an, zu welcher der Schuß losgeht, als y die Winkeldistanz θ des Treffpunktes in der Scheibenebene (von einem bestimmten Radius derselben ab gerechnet). Es ist also: $\theta = ct - 2n\pi$, wobei die Winkelgeschwindigkeit c eine sehr große Zahl sein soll und n immer so gewählt wird, daß θ zwischen 0 und 2π gelegen sei. Der Bereich Δx ist offenbar auch in diesem Falle gleich $\Delta x = \frac{2\pi}{c}$, und es werden alle Winkel θ gleich wahrscheinlich sein, wenn diese Größe klein ist im Vergleich mit dem Schwankungsbereich der Ursache.

Es gibt jedoch außerdem noch zahlreiche der mathematischen Analyse nicht so leicht zugängliche Fälle, in denen rein physikalische Vorrichtungen die Unabhängigkeit des resultierenden Wahrscheinlichkeitsgesetzes von der Art und Ursache der primären Schwankungen mit beliebiger Annäherung hervorbringen. Als typische derartige Fälle seien nachstehende Beispiele etwas eingehender besprochen:

I. *Das Galtonsche Brett*. Es besteht aus einem geneigt aufgestellten Brett, in welches eine große Anzahl von Stiften, in regelmäßigen Horizontalreihen angeordnet, eingeschlagen wurden, und zwar ist die Anordnung derselben eine alternierende, so daß die Stifte jeder Reihe den Öffnungen der beiden benachbarten Reihen entsprechen. Werden nun von einem gegebenen Punkt aus Kugeln von passender Größe (so daß ihr Durchmesser wenig kleiner sei als der freie Abstand zwischen zwei benachbarten Stiften) über das Brett rollen gelassen, so werden sie infolge der Zusammenstöße mit jenen Stiften aus ihrer Bahn in unregelmäßiger Weise abgelenkt und sammeln sich schließlich nach Passierung sämtlicher Stiftreihen in den am unteren Brettrande

angebrachten Behältern an, so daß die Höhe, zu der sie in denselben reichen, direkt als Maß der Wahrscheinlichkeit der betreffenden Lage dienen kann.

Es zeigt sich, daß sie sich daselbst gemäß dem Gaußschen Fehlergesetz: $y = A e^{-\frac{1}{2} x^2}$ anordnen, so daß die meisten sich in der Fallinie des Ausgangspunktes ansammeln, während ihre Zahl nach beiden Seiten zu nach Maßgabe der bekannten Glockenkurve abnimmt. Dieses Resultat ist mathematisch leicht erklärlich, sobald man annimmt, daß eine jede Kugel nach dem Austritt aus der Öffnung zwischen zwei Stiften gleiche Wahrscheinlichkeit dafür bietet, daß sie die nächste Stiftreihe zur Rechten oder zur Linken des darunterstehenden Stiftes passieren werde.

Erfolgt nämlich dieser Vorgang ganz zufällig, mit gleicher Wahrscheinlichkeit für rechts und links, so läßt sich die Wahrscheinlichkeit, daß die Kugel beim Passieren der m ten Stiftreihe eine dem n -fachen Nagelabstand gleiche seitliche Entfernung aus der Mittellinie besitze, nach dem bekannten Bernoullischen Satze zu

$$W(n) = \binom{1}{2} \frac{m!}{\binom{m-n}{2} \binom{m+n}{2}}!$$

bestimmen, was für große Werte der Zahl m angenähert in die vorerwähnte Formel übergeht. Es wird also die komplizierte Gesamterscheinung auf einfache Elementarvorgänge zurückgeführt, aber es bleibt noch aufzuklären, wieso letztere als ganz zufällig angesehen werden können, obwohl eigentlich die Anfangslage und Anfangsgeschwindigkeit der Kugel die weitere Bewegung derselben eindeutig bestimmen sollte.

Um unkontrollierbare Nebenumstände möglichst auszuschalten, idealisieren wir das Beispiel durch Voraussetzung vollständiger Glattheit der schiefen Ebene, exakter Anordnung der Stifte, exakter Kugelgestalt der Kügelchen und nehmen wir ferner an, der Kugeldurchmesser sei fast genau gleich dem freien Abstand der Stifte, und die Stöße der Kugeln an letzteren mögen unelastisch verlaufen. Offenbar ist dann die nach Austritt der Kugel zwischen zwei Stiften spurenweise übrig bleibende Horizontalkomponente der Geschwindigkeit allein maßgebend dafür, ob der nächste Stift auf der rechten oder linken Seite getroffen wird, ob also die Kugel denselben auf der einen oder anderen Seite passieren wird. Jene Horizontalkomponente ist aber das Resultat vielfacher Reflexionen der Kugel zwischen jenen zwei Stiften und ist durch die Lage der Zentrallinie beim ersten Stoß zu der betreffenden Stiftreihe eindeutig bestimmt. Eine ganz minimale Lagenänderung dieser Zentrallinie genügt, um zu bewirken, daß die Richtung jener Horizontalkomponente umgekehrt wird; bei weiterer äußerst geringer Lagenänderung wird dieselbe wieder umgekehrt usw.

Wir erkennen im Obigen die wesentlichen

Züge des „geregelten“ Zufalls: 1. „Kleine Ursache — große Wirkung“; 2. den oszillierenden Charakter der Kausalrelation, welcher sich ungenau, aber bezeichnend auch durch die Worte ausdrücken läßt „Verschiedene Ursachen — gleiche Wirkungen“; 3. die annähernd gleichmäßige Verteilung der Chancen der Elementarereignisse. Im Grenzfalle, wenn der Kugeldurchmesser genau gleich dem freien Abstand der Stifte ist, verliert die Funktion, welche den Zusammenhang zwischen Anfangskonstellation und Endlage der Kugel darstellt, den analytischen Charakter. Die Chancen für eine positive und negative Verschiebung werden bei jedem Stoß genau gleich groß, und es wird sich die Gaußsche Glockenkurve herstellen, ganz unabhängig davon, wie klein auch die Schwankung der Anfangskonstellation der Kugeln sei (vorausgesetzt, sie ist nicht genau gleich Null). Wir erhalten ein Modell eines sozusagen ideal zufälligen Vorganges.

Dieser Vorgang bildet, nebstbei bemerkt, eine treffliche Illustration einer ganzen Klasse physikalischer Erscheinungen, welche wir im allgemeinen als Diffusion und Wärmeleitung zu bezeichnen pflegen. Ohne an dieser Stelle in Einzelheiten einzugehen, erwähnen wir beispielsweise, daß die seitlichen Verschiebungen, welche die Kugel beim Hindurchrollen durch die aufeinanderfolgenden Stiftreihen erfährt, genau mit den der sogen. Brownschen Molekularbewegung entsprechenden Verschiebungen übereinstimmen. Und würden wir diese Versuche dadurch modifizieren, daß wir ein „begrenztes Galtonsches Brett“ verwenden, dessen Seitenausdehnung durch zwei in der Fallinie verlaufende Leisten begrenzt ist, und daß wir aus allen Öffnungen der obersten Stiftreihe auf der rechten Hälfte des Brettes schwarze, auf der linken Hälfte weiße Kugeln austreten lassen, so würde deren allmähliche Vermischung beim Passieren der Stiftreihen genau der Diffusion zweier Gase in den bekannten Versuchen Loschmidts entsprechen. Besitzt das „begrenzte Galtonsche Brett“ eine hinreichende Länge, so muß eine homogene Endverteilung resultieren.

II. Ein in mathematischer Hinsicht komplizierteres, aber physikalisch noch einfacheres Beispiel ist das folgende: Denken wir uns ein unregelmäßig, aber im übrigen beliebig geformtes Gefäß mit vollkommen reflektierenden Wänden, in welches wir durch ein sehr kleines, in einer Wand angebrachtes Loch ein elastisches Kügelchen (am besten ein Gasmolekül) hineinschleudern, und überlegen wir, wann das Kügelchen wieder durch jenes Loch aus dem Gefäß austreten dürfte. Sofern die Öffnung im Verhältnis zur ganzen Wandfläche genügend klein ist, wird die Kugel im allgemeinen infolge der vielfachen Reflexionen einen äußerst komplizierten Zickzackweg zurücklegen müssen, bis sie die Austrittsstelle erreicht, und es ist klar, daß eine ganz minimale Änderung der Anfangsrichtung noch längere Zeit

eine sehr erhebliche Änderung der Bahn und damit auch eine bedeutende Änderung der Austrittszeit hervorrufen muß. Ebenso begreift man, daß dieselbe Austrittszeit mittels sehr verschiedener Anfangskonstellationen zu erreichen ist — man braucht hierzu nur verschiedene Austrittsbahnen rückwärts zu verfolgen. Es scheint also die Möglichkeit einer Wahrscheinlichkeitsberechnung gegeben zu sein.

Allerdings ist eine exakte mathematische Analyse wohl noch nicht durchgeführt worden, aber physikalische Überlegungen aus dem Gebiete der kinetischen Gastheorie, wie auch der Strahlungstheorie, wo dasselbe Problem in anderer Form zur Sprache kommt, machen es plausibel, daß bei ganz beliebiger Verteilung der Anfangsrichtungen im Laufe der Zeit eine Ausgleichung der Wahrscheinlichkeit stattfindet, so zwar, daß dann jedes Volumelement jenes Hohlraumes für die Kugel einen gleich wahrscheinlichen Aufenthaltsort bildet, daß sie sich in irgend einer Richtung gleich wahrscheinlich bewegt und daß sie durchschnittlich auf jedes Flächenelement der Gefäßwand gleich häufig auftrifft.

Wird die Geschwindigkeit der Kugel mit c , das Volumen des Gefäßes mit V , und der Querschnitt der freien Öffnung mit ω bezeichnet, so läßt sich nach Analogie mit gastheoretischen Rechnungen leicht nachweisen, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Austritt der Kugel während des Zeitraumes τ erfolge, beträgt:

$$W = \frac{\omega c \tau}{4 V};$$

also ist die durchschnittlich bis zum Austritt der Kugel aus dem Gefäß verfließende Zeit:

$$T = \frac{4 V}{\omega c}.$$

In noch weit höherem Grad kommen übrigens die charakteristischen Züge des (geregelten) Zufalls zur Geltung, wenn es sich um die Bewegung einer Schar von Kugeln handelt, welche in ein geschlossenes Gefäß eingesetzt werden, da dann die gegenseitigen Zusammenstöße derselben vor allem die Wirkung haben, den ursprünglich vorhandenen Bewegungszustand in unregelmäßiger Weise zu stören.

Es ist das ein Spezialfall der von Boltzmann als allgemeine Eigenschaft molekularer Systeme erkannten Tendenz zur molekularen Unordnung, auf welcher die kinetische Erklärung des Entropiesatzes beruht.

V.

Die Überlegungen, durch die wir im Abschnitt III und IV das Wesen des Zufalls zu charakterisieren und die Gesetzmäßigkeit seiner Wirkungen zu erklären suchten, scheinen mir, wie bereits vorher angedeutet wurde, in zweifacher Hinsicht nicht ganz befriedigend zu sein:

1. Es wurde angenommen, daß die „Ursache“ x ein Wahrscheinlichkeitsgesetz $\varphi(x)$ befolgt,

also wurde dieser Begriff als etwas Primäres vorausgesetzt. Gegenstand der Erklärung war nur die Unveränderlichkeit des Wahrscheinlichkeitsgesetzes für die resultierende Wirkung.

2. Es wurden gewisse Eigenschaften der Funktion $\varphi(x)$ vorausgesetzt, welche wir als „Regelmäßigkeit“ bezeichnet haben.

Diese zwei Bemerkungen machen uns vor allem auf einen mehr formalen Mangel unserer Darstellung aufmerksam. Was bedeutet es nämlich, wenn wir sagen, daß die Wahrscheinlichkeit des Eintretens des x (Handbewegung beim Ingangsetzen der Roulette, Orientierung des fallengelassenen Würfels, der Kugel auf dem Galtonschen Brett) durch eine regelmäßige Verteilungsfunktion $\varphi(x)$ bestimmt ist? Handelt es sich um ein x , welches wir nicht auf noch frühere Ursachen zurückführen können, so wäre das Gesetz $\varphi(x)$ nur empirisch erkennbar. Unmittelbar gegeben sind aber nur diskrete Einzelfälle, und erst durch Abstraktion auf Grund unzählig vieler Spezialfälle kommt man dazu, auf deren Grund die Häufigkeitsfunktion $\varphi(x)$ zu formulieren, von welcher die Eigenschaft (2) vorausgesetzt wird.

Es wäre also weit rationeller, den Umweg über die abstrakte Verteilungsfunktion $\varphi(x)$ zu vermeiden und direkt nur eine gewisse Menge von Einzelfällen in Betracht zu ziehen. Versuchen wir also anstatt der hervorgehobenen Stelle des IV. Abschnittes folgenden Satz zu setzen: Von einer mathematischen Wahrscheinlichkeit kann nur dann die Rede sein, falls die den kausalen Zusammenhang zwischen zufälliger¹⁾ Ursache x und Wirkung y darstellende Funktion $y = f(x)$ derart beschaffen ist, daß einer beliebig verteilten Menge von x -Werten immer annähernd eine und dieselbe Verteilung der zugehörigen y -Werte entspricht. Dabei soll das Wörtchen „annähernd“ ausdrücken, daß exakte Identität der y -Verteilungen nur bei unendlich zahlreichen Einzelfällen (Mengen) zu erwarten ist.

Am klarsten übersieht man diese Verhältnisse bei der rotierenden Scheibe: im allgemeinen wird dieselbe von den Treffpunkten ungefähr gleichförmig überdeckt sein, falls eine genügende Anzahl von Schüssen in beliebigen Zeitintervallen abgegeben wird, und die Verteilung der Trefferdichte auf der Scheibe wird verhältnismäßig desto gleichförmiger sein, je größer die Anzahl der Schüsse. Nun sind aber offenbar auch ganz abweichende Ergebnisse möglich. Wären z. B. alle Zeitintervalle gleich und mit der Umlaufzeit der Scheibe kommensurabel, so würden sich alle Treffpunkte auf gewisse Stellen konzentrieren, während der Rest der Scheibe leer bleiben würde. Das wäre ein entscheidender Einwand gegen die Anwendbarkeit der in Rede stehenden Formulierung unseres Satzes, wenn uns nicht die Erwägung zu Hilfe käme, daß derlei abweichende

¹⁾ „Zufällig“ in dem vorher definierten Sinne.

Anordnungen nur gewisse „singuläre“ Ausnahmefälle bilden, deren Häufigkeit im Verhältnis zu allen möglichen Anordnungen offenbar verschwindend klein ist. In der Mengenlehre beweist man bekanntlich, daß es — populär ausgedrückt — unendlichmal so viele irrationale Zahlen gibt als ganze Zahlen, und in analoger Weise sieht man ein, daß unter allen möglichen Intervalllängen diejenigen, welche mit der vorgegebenen Umlaufzeit kommensurabel sind, nur einen unendlich kleinen Bruchteil bilden. Werden also aufs Geratewohl verschiedene Intervalllängen gewählt, so ist es unendlich wenig wahrscheinlich, daß man gerade solche treffen werde, welche mit der vorgegebenen exakt kommensurabel sind. Somit wird „im allgemeinen“ eine annähernd *gleichförmige* Überdeckung der Scheibe resultieren.

Analoges gilt auch in anderen Fällen. Hat z. B. das im Abschnitt IV (2) erwähnte Gefäß die Gestalt eines „mathematischen Würfels“, so ist leicht einzusehen, daß die hineingeschleuderte Kugel sich trotz beliebig vieler Reflexionen nur in einer von acht bestimmten Richtungen bewegen kann. Es genügt aber eine beliebig kleine Abweichung der Neigungswinkel der Wände, um diese Anordnung nach entsprechend langer Zeit zum Verschwinden zu bringen und sämtliche Richtungen des Raumes für die Bewegung der Kugel gleich wahrscheinlich zu machen. Falls also nicht ein speziell „ad hoc“ mathematisch genau konstruiertes Gefäß ausgesucht wird, so müssen innerhalb einer Schar derartiger Kugeln die Reflexionen derselben an den Gefäßwänden (außerdem auch die gegenseitigen Zusammenstöße!) eine *Gleichverteilung* der Bewegungsrichtungen im Raume hervorbringen.

Bis in alle Einzelheiten lassen sich diese Verhältnisse in einem ähnlichen, aber zweidimensionalen Beispiele übersehen, in welchem die mit den Reflexionen an den Wänden verbundenen Diskontinuitäten vermieden werden sollen. Stellen wir uns einen Punkt vor, welchen wir unter Einfluß willkürlich gewählter, voneinander unabhängiger elastischer Kräfte X , Y eine zusammengesetzte Schwingungsbewegung: $x = a \sin \alpha t$, $y = b \sin \beta t$, ausführen lassen, wie dies beispielsweise bei der Darstellung der Lissajouschen Figuren in der Akustik geschieht.

Würde es uns gelingen, die betreffenden elastischen Systeme (Stimmgabeln) derart abzugleichen, daß die beiden Schwingungszahlen miteinander kommensurabel werden, so würde der betreffende Punkt nur eine geschlossene Kurve in periodischer Weise zurücklegen, ohne die übrigen Teile der Fläche des Rechteckes ab zu durchstreichen. Kommt aber hierbei mathematische Genauigkeit in Betracht, so würde dies offenbar einen ganz ausnahmsweisen Spezialfall bilden, welchen wir mit menschlichen Hilfsmitteln nie zu erreichen hoffen können, da es unendlich wahrscheinlicher

ist, daß sich ein irrationales Verhältnis der Schwingungszahlen einstellt. Im allgemeinen entsteht also eine ungeschlossene Kurve, welche jedem innerhalb des Rechteckes ab gelegenen Punkte beliebig nahe kommt, und zwar findet man leicht, daß die relative Häufigkeit (gleich der relativen Zeitdauer), mit welcher der schwingende Punkt in einem gewissen, an der Stelle x , y gelegenen Flächenelement angetroffen wird, gegeben ist durch:

$$W(x, y) dx dy = \frac{1}{\pi^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2} \sqrt{b^2 - y^2}} dx dy,$$

und zwar ist dieses Wahrscheinlichkeitsgesetz, wie wir sehen, von der Art der Festsetzung der Schwingungszahlen (bzw. der Kräfte X , Y) im allgemeinen ganz unabhängig. — Bemerkenswert ist dazu noch, daß durch die obigen Schwingungsgleichungen zu jedem Punkt der durchlaufenen Fläche eine (bzw. zwei) Fortschreitungsrichtung und eine gewisse Bewegungsgeschwindigkeit zugeordnet ist. Falls nun anstatt eines einzigen vom Nullpunkt ausgehenden Punktes eine ganze Schar derartiger, aber anfangs willkürlich über jene Fläche verteilter Punkte gemäß jenen Formeln in Bewegung gesetzt wird, so ergeben ganz analoge Überlegungen wie vorher, daß im allgemeinen nach entsprechend langer Zeit die Spuren der ursprünglichen Anordnung der Punkte verschwinden, und eine von der Art derselben unabhängige Verteilung nach Maßgabe des eben angeführten Wahrscheinlichkeitsgesetzes resultiert.

In ähnlicher Weise ist leicht einzusehen, daß andauerndes Durchrühren zweier in einem Gefäß anfänglich gesonderter Farbstofflösungen im allgemeinen eine homogene Mischung bewirkt, daß eine Schar von Gasmolekülen, welche in einem geschlossenen Raume ursprünglich beliebig angeordnet wurden, sich im allgemeinen im Laufe der Zeit über denselben ohne Rücksicht auf die anfängliche Anordnung so verteilt, als ob ihre Lagen ganz zufällig (mit gleicher Wahrscheinlichkeit für alle Volumelemente) wären. Dies rechtfertigt eben die Benützung der üblichen Methoden der kinetischen Gastheorie zur Berechnung solcher Größen, in denen die Durchschnittswirkung einer großen Molekülzahl zum Vorschein kommt.

In allen derartigen Fällen sind singuläre Ausnahmefälle theoretisch möglich, kommen aber wegen ihrer verschwindend geringen Wahrscheinlichkeit praktisch nicht in Betracht. Wenn wir aber, um diesbezüglichen Einwänden zu begegnen, deren Möglichkeit in der Formulierung unseres vorherigen Satzes (S. 259) berücksichtigen, so müssen wir in demselben das Wörtchen „immer“ durch den Ausdruck „im allgemeinen“ — d. h. mit Ausnahme prozentuell verschwindend wenig zahlreicher Ausnahmefälle — ersetzen.

Vielleicht ist aber folgende, etwas präzisere Form vorzuziehen: Für eine Wirkung y , welche von der unvollständig bestimmten Ursache x ab-

hängt, besteht ein Wahrscheinlichkeitsgesetz, wenn die den betreffenden kausalen Zusammenhang darstellende Funktion $y=f(x)$ gewisse Eigentümlichkeiten besitzt, nämlich wenn: 1. kleine Änderungen von x im allgemeinen große Änderungen von y hervorrufen; 2. die Menge solcher Gruppierungen von x -Werten, welchen annähernd eine und dieselbe Gruppierung von y -Werten entspricht, unermesslich zahlreicher ist als die Menge der x -Gruppierungen, welchen merklich abweichende y -Verteilungen entsprechen.

Vom mathematischen Standpunkt aus wäre dieser Satz gewiß noch schärfer zu fassen, aber die obige Formulierung dürfte den Grundgedanken, auf welchen es hier ankommt, in genügend verständlicher Weise hervorheben. Wir machen auf einen Umstand noch ausdrücklich aufmerksam, welcher in dem eben Gesagten wie auch in fast allen unseren Beispielen klar zutage tritt: vollständige Zufälligkeit und dementsprechende Reinheit der Wahrscheinlichkeitsrelation bildet offenbar einen *Idealfall*, welcher in Wirklichkeit mit größerer oder geringerer Annäherung erreicht wird. In den praktischen Anwendungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist man meist durch eine sehr rohe Annäherung vollkommen befriedigt.

VI.

Noch wichtiger als die mehr formale Frage, die uns im vorigen Abschnitt hauptsächlich beschäftigte, scheint mir die Frage nach der *eigentlichen Genese des Zufalls* zu sein, welche durch den ersten der beiden daselbst erwähnten Einwände nahegelegt wird, teilweise allerdings auch schon in den betreffenden Beispielen ihre Beantwortung findet. Die zufällige Variabilität der Ursachen, auf welche sich unsere ursprüngliche Erklärung des Gesetzes der großen Zahlen stützte, ist ohne weiteres verständlich, wenn es sich um Experimente handelt, welche von menschlicher Hand ausgeführt werden; es wird da der Zufall in letzter Linie auf psychologisch-physiologische primäre Ursachen zurückgeführt. Wenn aber der Mensch, samt seinen unberechenbaren launischen Einfällen, ganz ausgeschaltet wird, wenn man annimmt, daß die einen physikalischen Vorgang bestimmenden Umstände ganz exakt definiert sind, kann da der Begriff der Wahrscheinlichkeit keine Anwendung finden?

Meist wird dies behauptet, während uns die Beispiele der beiden vorhergehenden Abschnitte eines Besseren belehren. Wird eine einzige Kugel in ganz bestimmter Weise auf ein „begrenztes“ Galtonsches Brett gesetzt, dessen Stiftrihen außerordentlich zahlreich sind, und entwirft man eine Statistik der Stellen, wo sie die nacheinanderfolgenden Reihen passiert, so wird man finden, daß alle Werte der Abszissen annähernd gleich häufig vorkommen; sie sind gleich wahrscheinlich, und diese Behauptung bezeichnet hier eine objektive, vom Menschen unabhängige Tat-

sache. Im Beispiele (2) läßt sich der Ort, welchen die in bestimmter Richtung hineingeschleuderte Kugel in einem bestimmten Zeitpunkt einnehmen wird, theoretisch voraus berechnen, falls die Gestalt des Gefäßes mathematisch exakt gegeben ist, aber ohne weiteres ist ersichtlich, daß alle Bewegungsrichtungen im Laufe der Zeit gleich häufig vorkommen, und daß die Kugel alle Teile des Gefäßes annähernd gleich häufig passieren wird.

Ebenso ist im Beispiele der zusammengesetzten Schwingung (V. Abschnitt) die Wahrscheinlichkeit ganz klar definiert als *relative Häufigkeit*, mit welcher der bewegliche Punkt (innerhalb langer Zeiträume) in einem gewissen Flächengebiet anzutreffen ist, obwohl dabei von einer Variation der die Bewegung bestimmenden Anfangsbedingungen gar nicht die Rede ist.

Es läßt sich nämlich der Begriff der objektiven Wahrscheinlichkeit in ganz analoger Weise auf alle solche unvollständig determinierten („zufälligen“ im früher dargelegten Sinne) Erscheinungen anwenden, bei welchen *dieselbe Art Elementarvorgang sich* (eventuell mit variablem „Parameter“) *im Laufe der Zeit immer wieder wiederholt*. Bekanntlich beweist die statistische Mechanik, daß derlei Bewegungsvorgänge durchaus nicht selten sind; im Gegenteil, es gehören dazu, laut einem Satze von *Poincaré*, die Bewegungen aller „endlichen“ mechanischen Systeme konservativer Art. Sie sind sämtlich „quasiperiodisch“ (in speziellen Fällen exakt periodisch), d. h. daß sich der (beliebige) Anfangszustand im Laufe der Zeit mit beliebiger Annäherung wiederholt. Handelt es sich übrigens um Bewegungen molekularer Systeme, so wird die Häufigkeit gleichartiger Fälle noch durch den Umstand ganz außerordentlich vermehrt, daß die Individualität chemisch identischer Moleküle für physikalische Erscheinungen gleichgültig ist.

Um die Gesetze des physikalischen Zufalls und den Begriff der objektiven, vom Menschen vollständig unabhängigen Wahrscheinlichkeit noch klarer zu verstehen, wollen wir schließlich noch einen Vorgang näher betrachten, den man geradezu als den vollkommensten Typus dessen betrachten kann, was „zufällig“ genannt wird, d. i. den radioaktiven Atomzerfall. Bekanntlich erleiden die Atome des Radiums im Laufe der Zeit eine Umwandlung, indem sie sich durch explosive Abscheidung je eines α -Teilchens in Atome der Emanation transformieren. Dabei läßt sich aber an den Radiumatomen keinerlei progressive Evolution (nach Art des Alterns der Organismen) wahrnehmen. Wann ein beliebiges, gerade ins Auge gefallenes Atom eine Umwandlung erleidet, das ist absolut zufällig, und es läßt sich das in keiner Weise weder beeinflussen noch voraussehen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein solcher Prozeß gerade im Zeitraum dt stattfindet, ist ebenso groß für „junge“ wie für „alte“ Atome

und läßt sich somit mathematisch durch die einfache Beziehung: $W dt = \lambda dt$ ausdrücken, wo λ eine absolute Konstante ist, welche durch keine uns bekannten Agentien verändert werden kann.

Auf Grund des vorher Gesagten kann man nun ohne weiteres ein Modell des in dieser Erscheinung zum Vorschein kommenden Zufalls geben: das öfters erwähnte Gefäß des IV. Abschnittes mit der hineingeschleuderten Kugel. Wir bemerkten schon a. a. O., daß für die Kugel eine unveränderliche Austrittswahrscheinlichkeit besteht, und man braucht nur die Größe derselben gleich der radioaktiven Umwandlungskonstante zu setzen: $\lambda = \frac{\omega c}{4V}$. Hätten wir eine große Anzahl derartiger Gefäße von gleichem Volumen und würde in jedem derselben eine solche Kugel in anderer Richtung in Bewegung gesetzt, so würden die beiden in Rede stehenden Ereignisse — Herausritt einer Kugel aus einem der Gefäße und Abschleuderung eines α -Teilchens aus einem der Radiumatome (von gleicher Anzahl) — in vollständig analoger Weise vor sich gehen.

Selbstverständlich glaube ich nicht, daß die Radiumatome wirklich einen derartigen Bau besitzen, aber es kommt uns nur auf die prinzipielle Möglichkeit der Konstruktion eines rein physikalischen Modells des „geregelten“ Zufalls an. Sie beweist jedenfalls, daß *der scheinbare Widerspruch*, welchen die im II. Abschnitt aufgeworfene Frage (2) betonte, in Wirklichkeit *nicht besteht*, und daß der Zufall — in dem in der Physik gebräuchlichen Sinne des Wortes — sehr wohl durch exakt definierte, gesetzmäßige Ursachen hervorgebracht werden kann.

Naturgemäß spielt diese Art Zufall die maßgebende Rolle in der Welt der Moleküle, und es gibt manche hierher gehörige Erscheinungen, wie z. B. die Brownsche Molekularbewegung, welche das Wesen desselben in äußerst anschaulicher Weise erkennen lassen. Man könnte vielleicht, um solche Fälle den durch willkürliches Eingreifen eines Organismus verursachten gegenüber zu stellen, von „molekularem“ und „physiologischem“ Zufall sprechen; diese beiden Arten werden sich auch oft zu komplizierteren Zufallserscheinungen verketten.

Wenn beispielsweise ein Draht durch wachsende Spannung, eine Hohlkugel durch inneren Überdruck beansprucht wird, so sagt man, der Ort, wo ein Bruch stattfindet, die Form der Bruchstücke, hänge vom Zufall ab. Den wirklichen Grund können kleine Ungleichförmigkeiten der Dicke und dergl. bilden, welche indirekt auf den physiologischen Zufall bei Herstellung des betreffenden Objektes zurückzuführen sind. Aber auch wenn diese durch genügend große Sorgfalt, entsprechende maschinelle Vorrichtungen beliebig klein gemacht sind, bleiben zufällige Ungleichförmigkeiten im Gefüge des Materials, welche vom

molekularen Zufall herrühren. Wird beim Guß der Hohlkugel auch noch so vorsichtig verfahren, es müssen derartige Ungleichförmigkeiten eintreten. Das Erstarren beruht nämlich auf der Bildung von Kristallisationskernen in der unterkühlten Schmelze; die Zahl und Anordnung derselben werden aber außer von gesetzmäßigen Einflüssen (Geschwindigkeit der Abkühlung und dergl.) in ausschlaggebender Weise vom molekularen Zufall bestimmt; der letztere ist somit für die faktisch entstehende mikrokristallinische Struktur des Stückes verantwortlich, von welcher die Festigkeitseigenschaften abhängen. Daß hier zufällige Molekularkonstellationen so merkbare Folgen nach sich ziehen, beruht, nebstbei bemerkt, wieder darauf, daß es sich dabei in letzter Linie um Überschreitungen labiler Gleichgewichtszustände handelt.

Auf die weiter sich aufdrängenden Fragen, ob sich alle Zufallserscheinungen auf die obigen zwei Typen zurückführen lassen, und inwiefern vielleicht im Grunde genommen auch der „physiologische“ im „molekularen“ wurzelt, wollen wir nicht weiter eingehen. Überhaupt sei nochmals wiederholt, daß unsere Studie durchaus nicht eine erschöpfende Analyse aller mit dem Wahrscheinlichkeitsbegriff zusammenhängenden Probleme geben sollte. Es scheint uns aber ein auch für den Philosophen äußerst wichtiges Ergebnis zu sein, wenn sich auch nur auf einem beschränkten Gebiet — dem der mathematischen Physik — zeigen läßt, daß der *Begriff der Wahrscheinlichkeit*, in der üblichen Bedeutung eines *gesetzmäßigen Häufigkeitswertes zufälliger Ereignisse*, eine *streng objektive Bedeutung besitzt*, daß man den *Begriff und die Genese des Zufalls* genau präzisieren kann, auch wenn man am Determinismus festhält, und daß sich dabei *das Gesetz der großen Zahlen* nicht als ein mystisches Prinzip und nicht als rein empirischer Erfahrungssatz, sondern als ganz einfache *mathematische Folge der speziellen Form ergibt, welche in derlei Fällen den kausalen Zusammenhang darstellt*.

Vielleicht ist es nicht überflüssig, schließlich noch zu bemerken, daß der Wahrscheinlichkeitsrechnung im Sinne dieser Auffassungsweise natürlich nicht der Wert eines von den sonstigen Naturerkenntnissen unabhängigen, neuen Forschungsprinzipes zukommt, da sie ja nur eine vereinfachende statistische Schematisierung gewisser in der Natur sehr häufig auftretender funktionaler Zusammenhänge bildet, deren exakte Untersuchung infolge großer Kompliziertheit sehr erschwert ist. Bei der charakteristischen Entwicklung der heutigen Physik im Sinne einer Auflösung der physikalischen Erscheinungen in „verborgene“ Teilereignisse spielen Zufälligkeit und Wahrscheinlichkeit eine wichtige Rolle als anschauliche, abklärende Hilfsbegriffe, könnten aber zur Not auch vollständig entbehrt werden, indem sich jene schematisierenden Methoden durch exakt statistische Berechnungen vertreten

lassen sollten¹⁾. Die hier skizzierte Theorie macht

¹⁾ Darin besteht wohl der wesentliche Unterschied zwischen der kinetischen Gastheorie (*Maxwell, Boltzmann* u. a.) und der statistischen Mechanik (*Gibbs*), daß sich erstere auf gewisse, zwar recht plausible, aber nicht exakt bewiesene Zufalls- und Wahrscheinlichkeitsideen stützt, während letztere (wenigstens im Programm, wenn auch nicht ganz in der Durchführung) unter Vermeidung derselben auf exakt statistische Methoden aufgebaut ist.

uns allerdings auch den Grund begreiflich, warum die Anwendung jener Begriffe unter Verschleierung der Details der funktionellen Zusammenhänge doch hinreichend genaue Endergebnisse zu liefern pflegt, und wir verstehen, daß sie namentlich im Gebiet solcher empirischen Wissenschaften, wo eine exakte mathematische Untersuchung der Teilereignisse ausgeschlossen ist, ein unschätzbares Hilfsmittel bildet.

Die Naturwissenschaftliche Fakultät der *Universität Frankfurt a. Main* hat „dem Geheimen Regierungsrat Professor Dr. phil. *Max Planck*, dem Begründer der Quantentheorie und Entdecker des Gesetzes der Energieverteilung im Spektrum der Hohlraumspiegelung zu seinem 60. Geburtstage ehrenhalber Titel und Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. phil. nat. h. c.)“ verliehen und hat ihm durch Professor *von Laue* eine Adresse überreichen lassen, die den folgenden Wortlaut hat:

Hochverehrter Herr Kollege!

Die siegende Kraft, durch welche Sie zu einem Führer im Reiche der physikalischen Weltanschauung geworden sind, wurzelt unseres Erachtens in dem Bedürfnis Ihres Forschergeistes nach unbedingter Klarheit über die Grundlagen, auf denen sich dies Weltbild aufbaut. Anschaulichkeit verbunden mit begrifflicher Schärfe sind immer die beiden Forderungen, welche Sie an diese Grundlagen stellen.

In diesem Bestreben haben Sie uns zunächst das Meisterwerk Ihrer Thermodynamik gegeben und ein Lehrgebäude der theoretischen Physik von unnachsichtlicher Strenge daran angeschlossen. Die sich auf solche Art ergebende Einheitlichkeit, welche auch die chemischen Erscheinungen weitgehend umfaßt, haben Sie mit Recht als die beste Stütze seiner Zuverlässigkeit angesehen. Von der statischen Wärmelehre ausgehend haben Sie, als *Ludwig Boltzmanns* ebenbürtiger Nachfolger, in Ihrer Strahlungstheorie ein vollkommen neues Gebiet der naturwissenschaftlichen Forschung erschlossen; denn hier, wo sich die Einheitlichkeit des physikalischen Weltbildes als voreilig geschaffen erwies, waren es wiederum Sie, der sie, den Zeitgenossen weit vorausseilend, durch die Schöpfung der seither so erfolgreichen Quantentheorie zerstörte in der festen Zuversicht auf eine bessere und schönere Wiederherstellung. Die Krönung Ihres Werkes, das Strahlungsgesetz, wird, solange es Physiker gibt, Ihren Namen unvergeßlich machen.

In diesem großen Wurf rücksichtslosester Forscherehrlichkeit, verbunden mit der Kraft sieghaften Könnens, erblicken wir die vorbildliche Tat eines deutschen Meisters.

Der jungen Frankfurter Universität naturwissenschaftliche Fakultät, hervorgegangen aus zwei großen, auf ein Jahrhundert zurückblickenden naturwissenschaftlichen Gesellschaften, ist eine der wenigen im Deutschen Reiche, welche Titel und Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. phil. nat.) zu vergeben hat. Sie benutzt mit Freuden die Gelegenheit Ihres 60. Geburtstages, und verleiht Ihnen, um der Bewunderung für Ihre Leistungen Ausdruck zu geben, hiermit diesen Titel ehrenhalber.

Im Auftrage der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt
der derzeitige Dekan
Möbius.

Die *Deutsche Physikalische Gesellschaft* versammelt sich Freitag, den 26. April, im Physikalischen Institut der Universität zur Feier des 60. Geburtstages von Herrn *M. Planck* zu einer Festsitzung. Nach einer Begrüßungsansprache durch den Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Herrn *Warburg* spricht Herr *v. Laue* über *Plancks* thermodynamische Arbeiten, Herr *Sommerfeld* über die Strahlungs- und Quantentheorie, Herr *Einstein* über *Planck* als wissenschaftliche Persönlichkeit.

Für die Redaktion verantwortlich: *Dr. Arnold Berliner*, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck von H. S. Hermann in Berlin SW.

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Demnächst erscheint:

Raum — Zeit — Materie
Vorlesungen über allgemeine Relativitätstheorie
Von **Herrmann Weyl**
Mit 13 Textfiguren — Preis etwa M. 10.—

Raum und Zeit in der gegenwärtigen Physik
Zur Einführung in das Verständnis der allgemeinen Relativitätstheorie
Von **Moritz Schlick**
1917 — Preis M. 2.40.

**Die Grundlagen
der Einsteinschen Gravitationstheorie**
Von **Erwin Freundlich**
Mit einem Vorwort von **Albert Einstein**
Zweite, erweiterte Auflage — 1917 — Preis M. 3.60

Zur Krise der Lichtäther-Hypothese
Von Professor Dr. **P. Ehrenfest**
1913 — Preis M. —.60

**Die Atomionen chemischer Elemente und ihre
Kanalstrahlen-Spektren**
Von Dr. **J. Stark**
Professor der Physik an der Technischen Hochschule Aachen
Mit 11 Figuren im Text und auf einer Tafel. — 1913 — Preis M. 1.60

Die Iterationen
Ein Beitrag zur Wahrscheinlichkeitstheorie
Von Dr. **L. v. Bortkiewicz**
a. o. Professor an der Universität Berlin
1917 — Preis M. 10.—

**Die radioaktive Strahlung als Gegenstand
wahrscheinlichkeitstheoretischer Untersuchungen**
Von Dr. **L. v. Bortkiewicz**
a. o. Professor an der Universität Berlin
Mit 5 Textfiguren — 1913 — Preis M. 4.—

Soeben erschien:

**Untersuchungen über die Assimilation
der Kohlensäure**
Sieben Abhandlungen

Von **Richard Willstätter** und **Artur Stoll**

Mit 16 Textabbildungen und 1 Tafel — Preis M. 28.—; gebunden M. 36.—

Teuerungszuschlag auf geheftete Bücher 20%, auf gebundene Bücher 30%

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Technische Thermodynamik

Von Prof. Dipl.-Ing. **W. Schüle**

Erster Band:

Die für den Maschinenbau wichtigsten Lehren nebst technischen Anwendungen
Dritte, erweiterte Auflage — Mit 214 Textfiguren und 7 Tafeln — Preis gebunden M. 16.—

Zweiter Band:

Höhere Thermodynamik mit Einschluß der chemischen Zustandsänderungen, nebst
ausgewählten Abschnitten aus dem Gesamtgebiet der technischen Anwendungen
Mit 155 Textfiguren und 3 Tafeln — Preis gebunden M. 10.—

Vor kurzem erschien:

Leitfaden der technischen Wärmemechanik

Kurzes Lehrbuch

der Mechanik der Gase und Dämpfe und der mechanischen Wärmelehre

Von Prof. Dipl.-Ing. **W. Schüle**

Mit 91 Textfiguren und 3 Tafeln — Preis gebunden M. 6.—

Vor kurzem erschien:

Technische Wärmelehre der Gase und Dämpfe

Eine Einführung für Ingenieure und Studierende

Von **Franz Seufert**

Ingenieur und Oberlehrer an der Königl. höheren Maschinenbauschule in Stettin

Mit 25 Abbildungen und 5 Zahlentafeln — Preis gebunden M. 2.80

Der Entropiesatz oder der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie

Von Dr. phil. **H. Hort**

Mit 6 Textfiguren — Preis M. 1.—

Neue Tabellen und Diagramme für Wasserdampf

Von Dr. **R. Mollier**

Professor an der Technischen Hochschule zu Dresden

Mit 2 Diagrammtafeln — Preis M. 2.—

Technische Mechanik

Ein Lehrbuch der Statik und Dynamik für Maschinen- und Bauingenieure

Von **Ed. Autenrieth**

Zweite Auflage — Neu bearbeitet von Prof. Dr.-Ing. **Max Enßlin** in Stuttgart

Mit 297 Textfiguren — Preis gebunden M. 18.—

Teuerungszuschlag auf geheftete Bücher 20%, auf gebundene Bücher 30%
