

Auf S. 4 geben wir die Atomgewichtstabelle für 1912. Entsprechend einer Anregung, die von deutscher Seite ausgegangen ist, haben wir die geänderten Werte durch ein Sternchen hervorgehoben. Die Änderungen sind gering an Zahl, und nur in zwei Fällen sind sie einigermaßen beträchtlich.

2. Max Planck: Über neuere thermodynamische Theorien. (Nernstsches Wärmetheorem und Quanten-Hypothese.)

(Vortrag, gehalten am 16. Dezember 1911 in der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin.)

Meine Herren! Wenn ich, der freundlichen Einladung Ihres verehrlichen Vorstandes Folge leistend, den Versuch mache, vor Ihnen eine Reihe von Gedanken zu entwickeln, welche für die neueren Fortschritte der Thermodynamik von charakteristischer Bedeutung sind, so muß ich vor allem um die Erlaubnis bitten, Ihnen in Kürze einige Hauptmerkmale des bisherigen Entwicklungsganges der Thermodynamik zu schildern, und zwar selbst auf die Gefahr hin, vielfach Bekanntes unnötig zu wiederholen. Denn nur so wird es mir möglich werden, die Punkte deutlicher zu bezeichnen, an denen die neuere Forschung angeknüpft hat, und das neu Erreichte dem schon seit lange Bekannten in sachlich angemessener Weise gegenüber zu stellen.

Versucht man, einen Überblick zu gewinnen über die bisherigen Leistungen der Thermodynamik, so verfährt man jedenfalls am besten, wenn man scharf unterscheidet zwischen zwei von einander getrennten Methoden der Forschung. Die eine stützt sich einzig und allein auf die beiden Hauptsätze der Thermodynamik, unter Verzichtleistung auf den Gebrauch irgend welcher spezielleren Hypothesen über die Natur der Wärme, die andere sucht gerade von dem spezielleren Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie aus, auf Grund passender atomistischer Vorstellungen, einen tieferen Einblick in die vorhandenen Gesetzmäßigkeiten zu gewinnen. Die Vorzüge und auch die Schwächen jeder einzelnen dieser beiden Methoden, die sich häufig in glücklichster Weise ergänzt haben, sind so oft und gründlich geschildert worden, daß ich auf diesen Punkt hier nicht weiter einzugehen brauche. Bezugnehmend darauf möchte ich im ersten Teile der folgenden Darlegungen mich ausschließlich der erstgenannten Methode bedienen, um erst im zweiten Teil auf die atomistische Bedeutung der neueren Theorien, soweit dies zurzeit zugänglich erscheint, einzugehen.

I.

Von den beiden Hauptsätzen der Wärmelehre, welche unter diesem Namen zuerst von Clausius in die Thermodynamik eingeführt worden sind, spricht der erste das Prinzip der Erhaltung der Energie aus. Dieser Satz erscheint heutzutage so gesichert und seine Allgemeingültigkeit so selbstverständlich, daß man sogar hier und da die Meinung zu hören bekommt, das Energieprinzip stelle im Grunde gar keinen Erfahrungssatz vor, sondern vielmehr nur eine Art Definition, mit der sich schließlich jede zukünftige Erfahrungstatsache in Übereinstimmung bringen lassen müßte, wenn sie nur passend interpretiert würde.

Vom praktisch-naturwissenschaftlichen Standpunkte aus mag vielleicht manchem die Frage nach der Berechtigung dieser Auffassung etwas subtil und müßig erscheinen, aber trotzdem muß ich Sie bitten, auf ihre Besprechung etwas eingehen zu dürfen, weil wir später an diesen Punkt anknüpfen müssen. Es ist übrigens nicht lange her, daß durch einen besonderen Anlaß gerade hierüber eine lebhafte Diskussion angeregt wurde — damals, als es sich um die energetische Deutung der beständigen beträchtlichen Wärmeabgabe der Radiumverbindungen handelte. Da konnte man in sonst sehr beachtenswerten naturwissenschaftlichen Aufsätzen lesen, mit den so überraschenden neuen Entdeckungen sei nun nebst manchen anderen, bisher allgemein angenommenen Theorien auch das Energieprinzip ernstlich in Frage gestellt. Später, als sich das Energieprinzip dennoch siegreich behauptete, hieß es dann, das sei auch gar nicht verwunderlich, und zwar deshalb, weil das Energieprinzip überhaupt nur eine formalistische Bedeutung besitze und sich daher schließlich jeder Tatsache anpassen ließe. Man brauche nur, wenn einmal das Prinzip in seiner bisherigen Form versage, eine passende neue Energieform, etwa potenzieller Natur, einzuführen, und alles wäre wieder in Ordnung.

Wie steht es nun mit diesen Ansichten? Wenn wir das Energieprinzip sachgemäß zu formulieren suchen, so finden wir sicherlich allgemeine Zustimmung, wenn wir sagen, daß in einem Körpersystem, das gegen alle äußeren Einwirkungen abgeschlossen ist, die Energie konstant bleibt:

$$\Delta U = 0,$$

wobei U die Energie des Systems bedeutet, und das Zeichen Δ sich auf die Differenz ihrer Werte in zwei endlich von einander verschiedenen Zuständen des Systems bezieht.

Aber diese Gleichung besitzt natürlich erst dann einen brauchbaren Sinn, wenn man in der Lage ist, den Wert der Energie U in einem bestimmten Zustand des Systems auch wirklich anzugeben, und

insofern ist sie in der vorliegenden Form noch unzureichend. Denn wenn man z. B. fragen würde: Wie groß ist denn die Energie von 1 g Wasser bei 0°?, so würde wohl mancher wegen der richtigen Antwort in Verlegenheit sein. Aus dem einfachen Grunde, weil diese Frage thermodynamisch gar keinen bestimmten Sinn hat. In der Tat: Wir messen ja in der Natur niemals Energien, sondern stets nur Energiedifferenzen, und zwar ist die Änderung, welche die Energie eines Systems von Körpern bei irgend einem natürlichen Vorgange erleidet, gleich der Summe aller von außen gegen das System geleisteten Arbeiten A und aller von außen dem System zugeführten, in einer passenden Einheit gemessenen Wärmemengen Q :

$$\Delta U = \Sigma A + \Sigma Q. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Diese Gleichung bildet zugleich eine Verallgemeinerung der oben aufgestellten Formulierung des Energieprinzips, da sie für den Fall, daß das System keinerlei äußeren Einwirkungen unterliegt ($A = 0$, $Q = 0$), in dieselbe übergeht.

Hiernach könnte es nun in der Tat scheinen, als ob diejenigen im Rechte wären, welche behaupten, das Energieprinzip sei im Grunde nur eine Definition, da doch die letzte Gleichung scheinbar nichts weiter lehrt als die Messung einer Energieänderung. Aber wer so spricht, der verkennt den wesentlichen Inhalt der Gleichung. Dieselbe enthält in der Tat viel mehr als eine Vorschrift zur Messung der Energie. Denn wenn die linke Gleichungsseite: die Energiedifferenz ΔU , auf zwei bestimmte Zustände des betrachteten Körpersystems bezogen wird, wodurch ihr Wert vollkommen bestimmt ist, so bezieht sich die rechte Gleichungsseite: das mechanische Äquivalent der äußeren Wirkungen $\Sigma A + \Sigma Q$, auf irgend einen beliebigen Übergang aus dem ersten in den zweiten Zustand, und für jeden dieser Übergänge beansprucht die Gleichung Gültigkeit. Wird also ein Körpersystem aus einem bestimmten Zustand in einen anderen bestimmten Zustand auf zwei verschiedenen Wegen gebracht, so ist das mechanische Äquivalent der äußeren Wirkungen in beiden Fällen das nämliche. Mit anderen Worten: das Energieprinzip, angewendet auf den Übergang eines Körpersystems aus einem bestimmten Zustand in einen anderen, besteht nicht darin, daß die Energieänderung gleich ist der Summe von äußerer Arbeit und äußerer Wärme, sondern darin, daß die Summe von äußerer Arbeit und Wärme unabhängig ist von der Art des Überganges.

Hieraus erhellt unmittelbar, daß das Energieprinzip keineswegs eine bloße Definition ist, sondern daß es eine Behauptung enthält, deren Richtigkeit sich in unzähligen Fällen durch Messungen bestätigen oder widerlegen läßt, und zwar immer, aber auch nur dann,

wenn ein Körpersystem auf verschiedenen Wegen aus einem Zustand in einen anderen übergeführt werden kann.

So z. B. kann man die Temperatur einer Flüssigkeit auf zwei verschiedene Arten steigern: entweder direkt durch Zuleitung einer gewissen Anzahl Calorien oder ausschließlich durch Reibung, wie bei den berühmten Versuchen von Joule mit den rotierenden Schaufelrädern. Im ersten Fall (1) ist die zugeführte Arbeit $A_1 = 0$ und Q_2 ist die zugeleitete Wärmemenge. Im zweiten Fall (2) ist die zugeführte Arbeit A_2 gleich der durch Reibung verloren gegangenen mechanischen Arbeit, und die zugeführte Wärme Q_2 ist $= 0$. Das Energieprinzip verlangt, daß die Differenz der Energie der Flüssigkeit im erwärmten und im ursprünglichen Zustand:

$$\Delta U = A_1 + Q_1 = A_2 + Q_2,$$

also in unserem Falle

$$Q_1 = A_2$$

ist, und diese Überlegung hat bekanntlich Joule zur Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents geführt. Dabei kommt es offenbar durchaus nicht darauf an, welche Vorstellung man sich über das Wesen der Wärme oder über den Vorgang der Wärmeerzeugung durch Reibung im einzelnen macht, sondern einzig und allein darauf, daß der durch Reibung in der Flüssigkeit hervorgebrachte Zustand genau der nämliche ist, wie der durch Zuleitung von Wärme hervorgebrachte Zustand. Würde bei Variationen des Versuches mittels Verwendung verschiedener Flüssigkeiten, Reibungsvorrichtungen, Temperaturen, in einem einzigen Falle ein abweichender Wert des mechanischen Wärmeäquivalents konstatiert werden, was doch von vornherein durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt, so wäre damit das Energieprinzip durchbrochen, und keine Interpretation, keine Anpassung, keine nachträgliche Ergänzung könnte es mehr retten. Dem angeführten Beispiel lassen sich natürlich unzählige andere an die Seite stellen.

Eine besonders einfache und wichtige Form gewinnt die Energiegleichung, wenn die beiden Zustände, auf welche sich die Energiedifferenz ΔU bezieht, mit einander identisch gewählt werden; denn dann wird $\Delta U = 0$, und die Energiegleichung besagt, daß bei einer Umwandlung, die das betrachtete Körpersystem in seinen ursprünglichen Zustand zurückbringt, also bei einem sogenannten Kreisprozeß, die Gesamtsumme der von außen zugeführten Arbeit und Wärme gleich Null ist.

Werfen wir von hier wieder einen Blick zurück auf die oben erwähnte spontane Wärmeentwicklung radioaktiver Substanzen, so erkennen wir, daß die Gültigkeit des Energieprinzips sich sehr woh

auch bei diesen eigentümlichen Vorgängen prüfen ließe, aber nur dann, wenn es entweder gelänge, eine radioaktive Substanz in einen früheren Zustand zurückzubringen, oder wenn es gelänge, die Substanz auf zwei verschiedene Arten aus einem in einen anderen Zustand zu bringen. Das erste ist allerdings wohl für immer aussichtslos, aber betreffs des zweiten scheint es mir doch ganz gut denkbar, daß man einmal dahin gelangte, den Verlauf radioaktiver Vorgänge durch äußere Mittel in gewisser Weise zu beeinflussen, obwohl zugegeben werden muß, daß von den auf dieses prinzipiell höchst bedeutungsvolle Ziel gerichteten Versuchen bis jetzt keiner von Erfolg gekrönt wurde.

Wie aus der allgemeinen Formulierung der Energiegleichung ersichtlich, bieten sich in der Regel viele verschiedene Wege, die Energie eines Körpersystems zu berechnen, und alle verschiedenen Wege müssen zu einem und demselben Resultat führen. Aber wie man auch die Behandlung und die Methoden variieren mag, stets erhält man nur Energiedifferenzen, niemals den Betrag der Energie selber. Daher sagt man gewöhnlich, daß in dem Werte der Energie stets noch eine additive Konstante unbestimmt bleibt. Die Größe dieser Konstanten ist für die thermodynamischen Erscheinungen gänzlich belanglos. Man muß zugeben, daß diese Unbestimmtheit, welche dem Werte der physikalisch und chemisch so ungeheuer wichtigen Größe anhaftet, etwas Unbefriedigendes hat, und es gibt wissenschaftliche Puristen, welche aus diesem Grunde niemals von der Energie selber, sondern stets nur von Energie-Umwandlungen sprechen wollen. Sie lehnen es prinzipiell ab, die Energie als eine Eigenschaft der Körper selber anzusehen, indem sie sich darauf berufen, daß man die Energie eines Körpers immer nur durch äußere Einwirkungen auf den Körper mißt und daher ihre Bedeutung jedenfalls außerhalb des Körpers suchen müsse. Aber dieser Standpunkt ist, so berechtigt er zunächst erscheinen muß, dennoch unfruchtbar; er führt, konsequent angewendet, nicht zu neuen Ausblicken, sondern nur zu einer sehr unbequemen Komplizierung der Betrachtungsweise und der Rechnungen, ohne dabei irgend einen Vorteil zu gewähren. Daher empfiehlt es sich zweifellos, wenn nicht aus anderen, so wenigstens aus praktischen Gründen, direkt mit den Energien der Körper selber zu rechnen, und die unbestimmte additive Konstante einstweilen mit in Kauf zu nehmen, da man doch sicher sein kann, daß bei der Berechnung von meßbaren Wärmetönungen oder Arbeitsleistungen die den Energien der beteiligten Körper noch anhaftenden unbestimmten Konstanten sich durch Subtraktion gegenseitig fortheben.

Jedoch darf ich der Vollständigkeit halber nicht unterlassen, hier zu erwähnen, daß die solcherweise in der Definition der Energie

von der Thermodynamik noch gelassene Lücke neuerdings von ganz anderer Seite her ausgefüllt worden ist. Nach dem modernen Lorentz-Einsteinschen Prinzip der Relativität ist nämlich der absolute Betrag der Energie eines ruhenden Körpers, wenn der äußere Druck zu vernachlässigen ist, im mechanischen Maße gleich dem Produkte seiner Masse in das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Vakuum — eine ungeheuer große Zahl, die sich aber in der Thermodynamik nirgends geltend macht und daher auch bis heute noch keine praktische Bedeutung gewonnen hat.

Wenn ich bei den Bemerkungen über den ersten Hauptsatz der Thermodynamik etwas ausführlich geworden bin, so geschah dies mit in der Absicht, die Besprechung des zweiten Hauptsatzes dadurch zu vereinfachen. Denn gerade diejenigen Überlegungen, auf die ich bisher besonderes Gewicht gelegt habe, lassen sich ohne weiteres auf den zweiten Hauptsatz übertragen.

Den Kern des zweiten Hauptsatzes bildet, wie bekannt, der Erfahrungssatz, daß, kurz gesagt, die Welt in stetem Fortschreiten begriffen ist, d. h. daß ihre vollständige Rückkehr in einen früher einmal eingenommenen Zustand unmöglich ist. Daher läßt sich kein einziger natürlicher Prozeß vollständig rückgängig machen. Die mathematische Formulierung dieses Satzes wird dadurch ermöglicht, daß für jedes System von Körpern eine durch den jeweiligen Zustand des Systems bestimmte Größe angegeben werden kann, welche die Eigentümlichkeit besitzt, bei allen physikalischen und chemischen Änderungen, die sich in dem System abspielen können, wenn dasselbe gegen alle äußeren Einwirkungen abgeschlossen ist, sich immer einseitig zu ändern, nämlich immer zu wachsen, niemals abzunehmen. Diese Größe, welche mithin, ebenso wie die Energie, als eine gewisse, ganz bestimmte Eigenschaft des betreffenden Körpersystems anzusehen ist, hat Clausius die Entropie S des Systems genannt, und die allgemeine Formulierung des zweiten Hauptsatzes lautet daher für eine beliebige Zustandsänderung eines nach außen abgeschlossenen Körpersystems:

$$\Delta S > 0,$$

wobei ΔS die Differenz der Werte der Entropie im späteren und im früheren Zustand bezeichnet. Durch diese Ungleichung ist die Einseitigkeit alles Naturgeschehens verbürgt; sie erschöpft aber auch den ganzen Inhalt des zweiten Hauptsatzes, denn über den Betrag der Vermehrung der Entropie liefert sie keinen Aufschluß. Nur in dem idealen Grenzfall der reversiblen Prozesse, auf den wir uns im folgenden allein beschränken wollen, reduziert sich die Ungleichung auf die Gleichung

$$\Delta S = 0,$$

weil ja dann der spätere und der frühere Zustand des Systems ihre Rollen vertauschen können.

An die letzte, für alle reversibeln Prozesse gültige Gleichung knüpfen sich nun genau dieselben Überlegungen, wie oben beim Energieprinzip. Sie hat natürlich nur dann einen brauchbaren Sinn, wenn man den Wert der Entropie S auch wirklich anzugeben vermag, und ihre notwendige Ergänzung findet sie daher durch die Verallgemeinerung auf eine solche Zustandsänderung des betrachteten Körpersystems, bei der von außen Arbeit gegen das System geleistet und Wärme dem System zugeführt wird. Dann ist die Entropieänderung des Systems

$$\Delta S = \sum \frac{Q}{T} \dots \dots \dots (2),$$

wobei T die absolute Temperatur der dem System zugeführten Wärmemenge Q bedeutet.

Diese Gleichung stellt ebenso die Verallgemeinerung der vorigen dar, wie die Gleichung (1) für die Energieänderung ΔU die Verallgemeinerung der Gleichung $\Delta U = 0$ für abgeschlossene Systeme bildet. Daher ergeben sich auch aus ihr die ganz entsprechenden Folgerungen: Vor allem darf man nicht glauben, daß die Gleichung für ΔS lediglich eine Definition der Entropieänderung bedeute. Denn beim Übergang des Körpersystems aus einem bestimmten in einen anderen bestimmten Zustand erleidet die Entropie des Systems eine ganz bestimmte Änderung, einerlei auf welchem Wege die Zustandsänderung vor sich geht, und die Entropiegleichung sagt aus, daß, falls die Zustandsänderung reversibel ist, der Ausdruck $\sum \frac{Q}{T}$ unabhängig ist von der Art des Überganges, z. B. daß er gleich Null ist für einen Kreisprozeß. Dies ist eine Behauptung, deren Richtigkeit durch Messungen geprüft werden kann.

Allerdings mißt man auch hier, ebenso wie bei der Energie, nur Differenzen, nicht den absoluten Betrag der Entropie, und daher muß man auch hier dabei stehen bleiben, daß in dem Wert der Entropie noch eine additive Konstante unbestimmt bleibt. Dies wird uns aber doch nicht hindern, auch von der Entropie, ebenso wie von der Energie, als einer durch den Zustand selber bestimmten Größe zu sprechen.

Soweit die klassische Thermodynamik. Bevor wir weitergehen, wende ich mich noch zu einigen spezielleren Anwendungen.

Für isotherme Vorgänge, die in der physikalischen Chemie eine besonders wichtige Rolle spielen, ist die Temperatur T konstant,

und es folgt aus der letzten Entropiegleichung (2) mit Benutzung der Energiegleichung (1):

$$\int U - T \cdot \int S = \Sigma A.$$

Setzt man also zur Abkürzung die Größe

$$U - TS = F,$$

so kann man schreiben:

$$\int F = \Sigma A \dots \dots \dots (3).$$

Bei isothermen reversiblen Prozessen gilt also von der geleisteten äußeren Arbeit ΣA das nämliche, was bei beliebigen Prozessen für die Summe von äußerer Arbeit und Wärme $\Sigma A + \Sigma Q$ gilt: sie ist unabhängig von dem Wege, auf welchem die Überführung vorgenommen wird, und zwar ist sie gleich der Differenz der Werte, welche die Größe F am Ende und am Anfang des Prozesses besitzt. Diese Größe F hat daher bei den genannten Prozessen für die äußere, frei verwandelbare Arbeit ganz dieselbe Bedeutung, wie im allgemeinen Fall die Energie U für die Summe von äußerer Arbeit und Wärme, weshalb sie auch nach Helmholtz die »freie Energie« genannt wird, im Gegensatz zur gesamten Energie U . Speziell für Kreisprozesse ist $\int F = 0$, also $\Sigma A = 0$.

Nehmen wir schließlich noch an, daß der reversible Prozeß nicht nur isotherm, sondern auch isobar, d. h. bei konstantem Druck p verläuft, so läßt sich die äußere Arbeit unmittelbar angeben:

$$\Sigma A = -p \cdot \int V,$$

wobei $\int V$ die durch den Prozeß bewirkte Volumenänderung des betrachteten Körpersystems bezeichnet. Dann haben wir:

$$\int U - T \cdot \int S + p \cdot \int V = 0,$$

oder

$$\int (U - TS + pV) = 0 \dots \dots \dots (4),$$

welche Gleichung besagt, daß bei reversiblen isotherm-isobaren Zustandsänderungen die Größe

$$U - TS + pV = P$$

sich gar nicht ändert, d. h. konstant bleibt.

Das Anwendungsgebiet dieses einfachen Satzes erstreckt sich insbesondere auf die Fälle der Aggregatzustandsänderung: Verdampfung, Schmelzung, Sublimation, oder auch Umwandlung einer Substanz in eine allotrope Modifikation, insofern die Umwandlung reversibel, isotherm und isobar erfolgt. Wir können den Satz auch so ausdrücken, daß bei zwei koexistierenden Phasen eines bestimmten Stoffes die Größe P , die gewöhnlich als thermodynamisches Potenzial bezeichnet wird, auf eine bestimmte Masse bezogen, in beiden Phasen den nämlichen Wert besitzt. Sobald der Ausdruck von P bekannt ist, läßt

sich mithin die Bedingung des Gleichgewichts zweier an einander grenzenden Phasen angeben, und damit die wichtigste unter allen Fragen der Phasenlehre beantworten.

Nun enthält der Ausdruck von P , wie man sieht, die Größen U und S , und da in diesen je eine additive Konstante unbestimmt ist, so bleiben in dem Wert von P zwei Glieder unbestimmt; die klassische Thermodynamik kennt kein Mittel, diese Lücke allgemein auszufüllen. Nicht als ob dadurch die Bedeutung des thermodynamischen Potentials illusorisch würde. Denn eine Konstante, auch wenn ihre Größe völlig unbestimmt ist, hat natürlich wichtige Eigenschaften vor einer Variablen voraus. Aber wir sehen doch, daß die Frage nach dem Gleichgewicht koexistierender Phasen durch die klassische Thermodynamik insofern nicht vollständig beantwortet wird, als es ihr nicht möglich ist, das Gesetz für das Gleichgewicht durch eine Bedingungsgleichung auszudrücken, in welcher nur solche Größen vorkommen, die sich auf meßbare Eigenschaften der einzelnen Phasen beziehen. —

Dieses war der Stand der Theorie, als vor nunmehr gerade sechs Jahren W. Nernst mit einer neuen und überraschenden Hypothese hervortrat, deren Bedeutung, kurz zusammengefaßt, darin besteht, daß sie die von der klassischen Thermodynamik in dem Ausdruck der Entropie S noch unbestimmt gelassene additive Konstante auf eine sehr einfache Weise ganz allgemein festlegt.

Um die Fruchtbarkeit dieses Nernstschen Wärmetheorems in ihrem vollen Umfange würdigen zu können, halte ich es für das beste, seinen Inhalt gleich in derjenigen Fassung auszusprechen, die nach meiner Meinung die weitgehendste und zugleich die einfachste ist. Dieselbe besagt, daß die Entropie eines kondensierten (d. h. festen oder flüssigen) chemisch einheitlichen Stoffes beim Nullpunkt der absoluten Temperatur den Wert Null besitzt.

Auf den ersten Anblick sieht dieser Satz auch wieder wie eine Definition aus; denn da es doch in der Thermodynamik immer nur auf Differenzen der Entropie ankommt, so scheint die allgemeine Fixierung der additiven Konstanten für die Messungen belanglos zu sein. Aber diese Vermutung erweist sich schon deshalb als unzutreffend, weil ein kondensierter Stoff in verschiedenen Modifikationen oder Aggregatzuständen auftreten kann, und man von vornherein durchaus nichts darüber weiß, ob seine Entropie beim Nullpunkt der absoluten Temperatur unabhängig ist von der Modifikation und vom Aggregatzustand, wie es das Nernstsche Wärmetheorem verlangt. Seine Tragweite wird am deutlichsten zum Ausdruck kommen, wenn ich mich nun zur Behandlung einiger spezieller Beispiele wende, wobei ich zum besseren

Vergleich jedesmal zuerst die aus der klassischen Thermodynamik allein zu ziehenden Folgerungen, sodann die durch das Nernstsche Wärmethorem gelieferte Ergänzung derselben besprechen werde.

Zur Berechnung der Entropie S eines kondensierten Körpers liefert nach der Gleichung (2) die klassische Thermodynamik die Beziehung:

$$S = \int \frac{C_p dT}{T}$$

(C_p die Wärmekapazität bei konstantem Druck, die Integration bei konstantem Druck zu vollziehen).

Die obere Grenze des Integrals ist T , die untere wird von der klassischen Thermodynamik unbestimmt gelassen, das Nernstsche Wärmethorem aber fordert als untere Grenze Null, so daß die Entropie vollständig lautet:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (5).$$

Aus dieser Gleichung folgt vor allem, daß C_p für $T=0$ verschwindet, und damit ergibt sich als erste weitreichende Folgerung, daß die Wärmekapazitäten aller kondensierten Stoffe mit abnehmender Temperatur gegen den Wert Null konvergieren, ein Satz, der noch vor zehn Jahren recht seltsam angemutet hätte, der aber in neuerer Zeit, namentlich durch die Messungen von Nernst und seinen Schülern, in auffallender Weise bestätigt worden ist.

In engem Zusammenhang damit steht der andere allgemeine Satz, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient eines jeden kondensierten Körpers beim absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwindet. Wenn dieser Satz auch durch die bisherigen Messungen nicht so zur Evidenz gebracht ist wie der vorige, so sind doch auch jetzt schon gewisse Anzeichen für seine Allgemeingültigkeit vorhanden.

Betrachten wir nun weiter die Aggregatzustandsänderung bzw. die Umwandlung zweier allotroper Modifikationen eines kondensierten Körpers. Für das Gleichgewicht der beiden an einander grenzenden Phasen liefert die klassische Thermodynamik die Beziehung (4), oder, wenn wir die zweite Phase durch Striche bezeichnen:

$$U' - U - T(S' - S) + p(V' - V) = 0 \quad (6).$$

Hier ist $U' - U + p(V' - V)$ gleich der Umwandlungswärme r . Wir erhalten also als Bedingung des Gleichgewichts der beiden Phasen mit Benutzung von (5):

$$r - T \int_0^T \frac{C_p' - C_p}{T} dT = 0 \quad (7).$$

Wenn die Umwandlungswärme r und die spezifischen Wärmen C_p' und C_p in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sind, so läßt sich hieraus die Schmelztemperatur bezw. die Umwandlungstemperatur des Körpers berechnen. Die klassische Thermodynamik allein vermag dies nicht zu leisten; denn sie läßt die untere Grenze des Integrals unbestimmt.

So z. B. ist für die Umwandlung von rhombischem in monoklinen Schwefel nach den Messungen von Broensted, in Calorien annähernd:

$$r = 1.57 + 1.15 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

und

$$C_p' - C_p = \frac{\partial r}{\partial T} = 2.3 \cdot 10^{-5} \cdot T.$$

Daraus folgt nach (7) für die Umwandlungstemperatur

$$T = 369.5,$$

während die direkte Messung 368.4 ergab.

Für ein chemisch einheitliches Gas im idealen Zustande liefert die klassische Thermodynamik als Ausdruck der Entropie:

$$S = n(C_p \ln T - R \ln p + k) \dots \dots (8),$$

wobei n die Molzahl, p den Druck, C_p die Molwärme bei konstantem Druck, R die absolute Gaskonstante und k eine unbestimmt bleibende Konstante bedeutet. Beim Nullpunkt der absoluten Temperatur ist die Entropie offenbar nicht Null, sondern negativ unendlich.

Das Nernstsche Wärmethorem präzisiert diesen Ausdruck noch weiter dahin, daß die Konstante k einen ganz bestimmten meßbaren Wert besitzt, der für alle physikalisch-chemischen Eigenschaften des Gases charakteristisch ist und daher als die chemische Konstante des Gases bezeichnet werden kann.

Zur Berechnung von k eignet sich in der Regel am besten die Messung der Dampfspannung. Für das Gleichgewicht von Flüssigkeit und Dampf liefert nämlich die Gleichung (6), in Verbindung mit (5) und (8), wenn die Molwärme C_p' sich auf den dampfförmigen Aggregatzustand bezieht:

$$\frac{r}{T} - C_p' \ln T + R \ln p - k + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = 0.$$

Diese Gleichung ergibt für jede Flüssigkeit die Spannung ihres gesättigten Dampfes p als Funktion der Temperatur T , insoweit der Dampf als ideales Gas behandelt werden darf. Sie ist schon durch zahlreiche Messungen bestätigt worden und hat zur mehr oder minder angenäherten Berechnung der Konstanten k für eine Reihe von Gasen und Dämpfen geführt. Doch über all-s dieses wird uns hoffentlich Hr. Kollege Nernst selber hier vollständigeren Bericht erteilen.

Das Nernstsche Wärmetheorem scheint aber nicht nur für chemisch einheitliche Stoffe, sondern auch für Mischungen und Lösungen weittragende Bedeutung zu besitzen. Allerdings ist die Entropie einer Lösung, auch einer kondensierten, beim Nullpunkt der absoluten Temperatur nicht Null, sondern in bestimmter Weise von den Konzentrationen der gelösten Stoffe abhängig, aber deshalb bleibt doch der Satz bestehen, daß sowohl die Wärmekapazität als auch der thermische Ausdehnungskoeffizient einer jeden kondensierten Lösung beim Nullpunkt der absoluten Temperatur verschwindet, in Übereinstimmung mit den bisher vorliegenden Erfahrungen.

Zum Nachweis weiterer Anwendungen möchte ich einige Beispiele herausgreifen. Für das chemische Gleichgewicht verschiedener auf einander reagierender Molekulgattungen innerhalb einer Lösung liefert bekanntlich die klassische Thermodynamik die Bedingung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} C_3^{\nu_3} \dots}{C_1'^{\nu_1'} C_2'^{\nu_2'} C_3'^{\nu_3'} \dots} = K,$$

wobei die Konzentrationen C den bei der Reaktion entstehenden, die Konzentrationen C' den bei der Reaktion verschwindenden Molekulgattungen entsprechen, während die Größen ν die Zahlen der an der Reaktion beteiligten Moleküle bedeuten. Die Größe K ist unabhängig von den Konzentrationen und durch die Temperatur und den Druck bestimmt.

Über den absoluten Wert von K vermag die klassische Thermodynamik nichts auszusagen, nur ihre Abhängigkeit von Temperatur und Druck läßt sich angeben. So gilt für die Abhängigkeit von der Temperatur die bekannte van't Hoff'sche Beziehung:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{r}{RT^2}.$$

Das Nernstsche Wärmetheorem aber geht weiter. Für den Fall, daß die Lösung kondensiert ist, gilt nämlich direkt:

$$R \cdot \ln K = \int_0^T \frac{\partial r}{\partial T} \cdot \frac{dT}{T} - \frac{r}{T},$$

so daß es nur der Messung der Wärmetönung r bei verschiedenen Temperaturen bedarf, um das Gesetz des chemischen Gleichgewichts vollständig zu bestimmen. Wenn die Lösung dagegen gasförmig ist, geben in den Ausdruck von K noch die chemischen Konstanten k der gasförmigen Molekulgattungen und der Druck p ein.

Besonders einfach wird der Fall für $r=0$, d. h. für eine thermo-neutrale Reaktion. Hierfür besagt die klassische Thermodynamik nur, daß die Gleichgewichtskonstante K unabhängig ist von der Temperatur,

ihre absolute Größe läßt sie gänzlich unbestimmt. Das Nernstsche Wärmetheorem aber verlangt, wie man sieht, daß für eine kondensierte Lösung $K = 1$ ist.

Der Fall der Thermoneutralität findet sich in aller Strenge verwirklicht beim Übergang eines Körpers in eine enantiomorphe Form, z. B. bei der Umwandlung einer optisch-aktiven Molekül-gattung in ihre Antipode. Daher befindet sich eine gegenseitige Lösung der beiden entgegengesetzt aktiven Verbindungen nur dann im stabilen Gleichgewicht, wenn sie ein racemisches, optisch-inaktives Gemisch bildet — eine Folgerung, welche bestätigt wird durch die Erfahrung, daß optisch-aktive Verbindungen sich bei Erwärmung häufig von selbst in das Racemat verwandeln. Daß dies nicht in allen Fällen und nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, ist als eine der vielen in der Thermodynamik bekannten Verzögerungserscheinungen aufzulassen. Andere Umwandlungen, die wenigstens angenähert den Charakter der Thermoneutralität besitzen, sind von J. H. van't Hoff in seiner letzten, der hiesigen Akademie der Wissenschaften vorgelegten Arbeit, den Studien über synthetische Fermentwirkung, untersucht, und auch bei ihnen die Beziehung $K = 1$ geprüft und bestätigt gefunden worden.

So stellt sich uns, alles in allem, das Nernstsche Wärmetheorem, indem es den absoluten Wert der Entropie festlegt, als eine prinzipielle Ergänzung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik dar, welche in jedem einzelnen vorliegenden Falle eine exakte Formulierung und daher auch eine exakte Prüfung gestattet. Wie den beiden Hauptsätzen, so würde auch ihm eine einzige Ausnahme seinen Rang nehmen, und eben darauf beruht seine eminente Bedeutung für die Thermodynamik.

Man könnte hier mit gewissem Recht die Frage aufwerfen, warum denn nicht, was für den zweiten Hauptsatz gilt, auch für den ersten zutrifft, d. h. warum nicht auch die Festlegung des absoluten Wertes der Energie, wie sie gemäß einer oben von mir gemachten Bemerkung durch das Prinzip der Relativität erfolgt, von ähnlichen weittragenden Folgen für die Thermodynamik begleitet ist. In der Tat: wenn sich die Energie eines jeden Stoffes einzeln nach ihrem absoluten Betrage messen läßt, so berechnet sich daraus unmittelbar durch Subtraktion die Wärmetönung bei der Reaktion irgend zweier Stoffe. Das ist gewiß unbestreitbar; aber leider entspricht der prinzipiellen Bedeutung dieses Satzes nicht die praktische. Denn um die Methode thermodynamisch verwerten zu können, müßte man die träge Masse eines Stoffes bis auf ein Milliontel mg genau messen können. Dann müßte sich allerdings ergeben, daß z. B. Wasserdampf eine merklich kleinere

Masse besitzt als Knallgas bei derselben Temperatur. — Man soll nie behaupten, daß etwas, was logisch zulässig ist, für alle Zeiten außer dem Bereich der Möglichkeit liegt, aber vorläufig dient uns diese Überlegung doch nur als ein weiterer Beleg dafür, daß der Wert eines Satzes nicht nur von seiner Richtigkeit, sondern auch von seiner Fruchtbarkeit abhängt.

II.

Welches ist nun aber der eigentliche, tiefere physikalisch-chemische Sinn des Nernstschen Wärmethorems? Es ist wohl heute nicht mehr nötig, am allerwenigsten vor einer Versammlung von Chemikern, des weiteren auszuführen, daß die Frage nach der atomistischen Bedeutung eines solchen fundamentalen Satzes eine berechnete und notwendige ist; und zwar nicht nur, weil sie größere Anschaulichkeit verspricht, sondern hauptsächlich, weil sie allein dazu verhelfen kann, in dem bunten Wechselspiel der Erscheinungen Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge aufzudecken, die von der reinen Thermodynamik überhaupt nicht berührt werden. Freilich gerät man hier gleich von vornherein in ein neues, fremdes Land der Hypothesen, und wenn ich nun den Versuch mache, Sie hier auf einen gangbaren Weg zu geleiten, so muß ich hier gleich von vornherein bekennen, daß die merkwürdigen und verlockenden Ausblicke, die uns die Verfolgung dieses Weges bieten wird, noch sehr der weiteren Klärung im einzelnen bedürfen. Um so wichtiger erscheint es, noch einmal hervorzuheben, daß die Frage nach der Gültigkeit des Nernstschen Wärmethorems von den atomistischen Hypothesen ganz unabhängig behandelt und beantwortet werden kann. Denn dazu reicht die oben besprochene, rein thermodynamische Theorie vollkommen aus.

Da das Nernstsche Wärmethorem ein Entropiesatz ist, so kann es keinem Zweifel unterliegen, daß seine atomistische Bedeutung nur im Zusammenhang mit der atomistischen Bedeutung der Entropie, d. h. mit der atomistischen Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, zu verstehen ist. Und ebensowenig kann es seit den grundlegenden Arbeiten von L. Boltzmann zweifelhaft sein, daß im Lichte der Atomistik der zweite Hauptsatz ein Wahrscheinlichkeitssatz, die Entropie eine Wahrscheinlichkeitsgröße ist. Der thermodynamische Satz: bei jedem irreversiblen Prozeß nimmt die Entropie der beteiligten Körper zu, heißt in atomistische Sprache übersetzt: durch jeden natürlichen Vorgang werden die daran beteiligten Körper in einen Zustand von größerer Wahrscheinlichkeit übergeführt. Demnach ist die Entropie einfach als ein allgemeines Maß für die Wahrscheinlichkeit zu betrachten, und in der Tat hat Boltzmann gezeigt, wie man die aus der Thermodynamik wohlbekannte Entropie eines Gases ganz un-

abhängig von aller Thermodynamik berechnen kann lediglich durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, d. h. durch Anwendung der elementaren Sätze der Kombinationslehre. Man hat dann nur den Logarithmus der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes proportional der Entropie dieses Zustandes zu setzen. Diese einfache Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit, als allgemein gültig angenommen, enthält offenbar die vollständige Erklärung des zweiten Hauptsatzes vom Standpunkt der Atomistik.

Für unsere heutigen Zwecke ist nun von besonderem Interesse die in dem Ausdruck der Entropie von der klassischen Thermodynamik noch unbestimmt gelassene additive Konstante. Denn da das Nernstsche Wärmetheorem, wie wir gesehen haben, die absolute Bestimmung dieser Konstanten gestattet, so dürfen wir hoffen, der atomistischen Bedeutung des Nernstschen Wärmetheorems gerecht werden zu können, wenn wir nach der atomistischen Bedeutung dieser Konstanten fragen, d. h. wenn wir in dem atomistischen Bilde, welches nach Boltzmann zur Berechnung der Entropie verwendet wird, denjenigen eigentümlichen Zug ausfindig zu machen suchen, der zu der Unbestimmtheit der additiven Konstanten in dem Ausdruck der Entropie Anlaß gibt.

Zu diesem Zwecke müssen wir auf die Art der Berechnung der Wahrscheinlichkeit etwas näher eingehen. Es handle sich beispielsweise um ein ideales Gas vom Volumen 1 in einem Zustand bestimmter Gesamtenergie, und um die Berechnung der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes. Dieselbe kann man nach Boltzmann auf folgende Weise finden. Man stelle die Gesamtenergie des Gases U durch eine gradlinige Strecke dar und teile diese Strecke in eine sehr große Anzahl gleicher kleiner Abschnitte; jeder dieser Abschnitte bedeutet dann ein sehr kleines Energieintervall, welches sich erstreckt von einem bestimmten zwischen 0 und U liegenden Wert der Energie bis zu einem sehr wenig davon verschiedenen Wert. Dann kann man offenbar jeden beliebigen Zustand der Gasmoleküle illustrieren durch ein Ziffernbild, indem man sich die Moleküle numeriert denkt, und zu jedem Energieintervall die Nummern derjenigen Moleküle notiert, deren Energie in dieses Intervall fällt. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist dann die Anzahl aller verschiedenartigen Ziffernbilder, welche bei der gegebenen Gesamtenergie U des Gases möglich sind, und die Entropie ist proportional dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit.

In dem geschilderten Verfahren ist jeder einzelne Schritt ganz bestimmt vorgeschrieben, mit einer einzigen Ausnahme: es fehlt eine Festsetzung über die Größe der benutzten Energieintervalle. Nun erkennt man aber leicht, daß die so berechnete Größe der Wahr-

scheinlichkeit ganz wesentlich bedingt ist durch die Anzahl dieser kleinen Intervalle, welche als Maß für die Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit dienen. Je kleiner diese Elementargebiete gewählt werden, um so größer wird offenbar ihre Anzahl, und um so größer auch die gesuchte Wahrscheinlichkeit. Läßt man also die Größe der Elementargebiete unbestimmt, so bleibt in dem Ausdruck der Wahrscheinlichkeit eine gewisse Proportionalitätskonstante und in dem Ausdruck der Entropie, als dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit, eine gewisse additive Konstante unbestimmt.

Hier haben wir also die Antwort auf die gestellte Frage. Die in dem Ausdruck der Entropie von der klassischen Thermodynamik unbestimmt gelassene additive Konstante entspricht, vom atomistischen Standpunkt aus betrachtet, der Unbestimmtheit der für die Berechnung der Entropie benutzten Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit; und da das Nernstsche Wärmethorem den Wert dieser Konstanten eindeutig festlegt, so ist der physikalische Inhalt des Nernstschen Wärmethorems, ganz allgemein gesprochen, dieser, daß die Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit nicht beliebig klein sind, sondern eine ganz bestimmte, in vielen Fällen direkt angebbare Größe besitzen.

Wenn nun auch in dem geschilderten Gedankengang sich kaum ein angreifbarer Punkt finden lassen dürfte, wofern man überhaupt an dem Boltzmannschen Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit festhalten will, so muß man doch sagen, daß das Resultat, zu dem wir hier gelangt sind, für jeden, der sich näher mit dem Studium molekularer Vorgänge beschäftigt, etwas seltsames und äußerst befremdendes hat. Denn für die Abgrenzung ganz bestimmter Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit bieten die bisherigen atomistischen Theorien nicht den geringsten Anhaltspunkt; ja ob einer solchen Abgrenzung überhaupt ein physikalischer Sinn untergelegt werden kann, dürfte auf den ersten Anblick noch recht zweifelhaft, wenn nicht ausgeschlossen erscheinen. Und es wäre wohl sehr die Frage, ob es nicht allzu gewagt ist, auf dem neuen Wege noch weiter vorwärts zu schreiten, wenn nicht merkwürdigerweise von einer anderen Seite her Untersuchungen ganz anderer Art gerade auf den nämlichen Weg führen würden.

Wir sehen hier wieder einmal den in der Geschichte der Wissenschaften nicht selten eintretenden Fall verwirklicht, daß eine neue entwicklungsfähige Idee an verschiedenen, in keiner Verbindung mit einander stehenden Orten fast gleichzeitig emporkeimt, und daß sich ihre Entwicklung eine Zeitlang an den verschiedenen Orten in ganz verschiedenen Formen selbständig vollzieht, bis sich schließlich die

Erkenntnis ihrer Einheit überall Bahn bricht. Ist dann einmal die Verschmelzung vollzogen, so vermögen die verschiedenen Methoden sich gegenseitig ihre Stoßkraft zu leihen und dadurch zugleich ihre eigene Leistungsfähigkeit zu verstärken.

In der Theorie der Wärmestrahlung hatte der krasse Widerspruch, der zwischen der Strahlungsformel der klassischen Dynamik und den Ergebnissen der Messungen besteht, ebenfalls zu der eigentümlichen Folgerung geführt, daß für die strahlende Wärme ganz bestimmte Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit existieren, und der Vergleich mit den Beobachtungen hatte sogar die Größe dieser Elementargebiete, das universelle Wirkungsquantum, mit erheblicher Genauigkeit zu berechnen gelehrt. Selbst wenn man geneigt sein sollte, dieses Zusammentreffen für einen bloßen Zufall zu halten, so mußte es doch wenigstens von Interesse erscheinen, diese auf gänzlich verschiedenen Gebieten gewonnenen Ergebnisse mit einander zu vergleichen. Das ist denn auch geschehen, und zwar mit einem Erfolge, wie man ihn bei der Verschiedenheit der Objekte nicht besser hätte erwarten können.

Zunächst hat sich durch Vergleichung der Strahlungsgesetze mit den Gasgesetzen eine Methode ergeben zur Berechnung der Elementarquantä der Materie und der Elektrizität, die an Genauigkeit mit den feinsten direkten Messungen wetteifert. Sollte auch diese Übereinstimmung nur auf Zufall beruhen? Aber noch mehr. A. Einstein auf der einen, W. Nernst und F. A. Lindemann auf der anderen Seite haben gefunden, daß mit Hilfe des universellen Wirkungsquantums die spezifische Wärme einer ganzen Reihe von festen Körpern, sowohl absolut als auch in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet werden kann, falls man den Körpern gewisse molekulare Eigenschwingungen zuschreibt, und die so berechneten Eigenschwingungen stimmen für einige Stoffe, wie NaCl, KCl, KBr, mit den von H. Rubens und H. Hollnagel optisch gemessenen Eigenschwingungen mit aller nur wünschenswerten Genauigkeit überein.

Angesichts dieser Ergebnisse erscheint es doch wohl kaum mehr gestattet, hier noch von einem Zufall zu sprechen. Aber wie man auch hierüber sonst denken möge, unter allen Umständen erweist es sich jetzt als eine ebenso bedeutungsvolle wie lockende Aufgabe, der Hypothese, daß für die thermodynamische Wahrscheinlichkeit gewisse ganz bestimmte Elementargebiete existieren — denn dahin möchte ich den eigentlichen Inhalt der sogenannten Quanten-Hypothese zusammenfassen —, weiter auf den Grund zu gehen und nach ihrer tieferen physikalischen Bedeutung zu suchen.

Das ist nun ein außerordentlich schwieriges Problem. Denn so einfach es in vielen Fällen ist, die Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit zu berechnen — für Gase hat O. Sackur unlängst eine solche Berechnung ausgeführt —, so verwickelt gestaltet sich die Frage nach ihrem physikalisch-chemischen Ursprung. Man muß nämlich bedenken, daß hier die Aufgabe vorliegt, aus einem lediglich statistischen Gesetz Schlüsse zu ziehen auf das dynamische Gesetz, d. h. auf den Kausalzusammenhang der Einzelvorgänge. Eine Aufgabe von ähnlicher Art wie etwa die, aus der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion auf die zwischen den reagierenden Molekülen wirkenden chemischen Kräfte zu schließen. Naturgemäß bieten sich hier von vornherein eine ganze Reihe von Möglichkeiten dar, und es ist nicht zu verwundern, daß die Ansichten der verschiedenen Forscher darüber heute noch weit auseinandergehen.

Die einfachste, sozusagen naivste Erklärung wäre jedenfalls die, daß die Energie selber eine atomistische Struktur besitzt; dann wäre natürlich die Existenz bestimmter diskreter Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit ohne weiteres erklärt. Aber von der Durchführung einer derartigen Anschauung kann schon deshalb nicht die Rede sein, weil wir uns die kinetische Energie einer geradlinig fortschreitenden Bewegung unmöglich als unstetig veränderlich denken können. Dagegen wird mehrfach die Ansicht vertreten, daß die Energie der elektromagnetischen Wellenstrahlung, oder daß wenigstens die Schwingungsenergie der Elektronen, welche zugleich die Quelle der Wärmestrahlung bildet, atomistisch konstituiert ist, insofern sie stets ein ganzes Vielfaches eines bestimmten Energiequantums ausmachen soll. Zu der letztgenannten Annahme habe ich mich früher selber bekannt, bin aber jetzt davon zurückgekommen, weil ich auch sie noch für zu radikal halte, um mit ihr in allen Fällen auskommen zu können.

Man braucht aber auch gar nicht so weit zu gehen. Die Quanten-Hypothese verlangt nur, daß in den elementaren Gesetzen, welche die atomistischen Kräfte beherrschen, gewisse Diskontinuitäten verborgen liegen, aus denen dann die diskreten Gebiete der Wahrscheinlichkeit resultieren. Über die Natur dieser Diskontinuitäten läßt sich von vornherein nichts sagen; namentlich ist zu beachten, daß die quantenhafte Struktur sich zunächst nicht auf die Energie, sondern auf die Wahrscheinlichkeit bezieht. Von Energiequanten kann man überhaupt nur bei periodischen Vorgängen sprechen. Nach meiner Meinung kann man der Quanten-Hypothese vollkommen Rechnung tragen, wenn man bei einem periodisch schwingenden molekularen Oszillator nur die Emission der Energie quantenhaft, dagegen

die Absorption, wenigstens bei der strahlenden Wärme, als vollkommen stetig verlaufend ansieht. Für nicht-periodische Vorgänge hat kürzlich A. Sommerfeld die Grundzüge einer sehr kühnen und sehr interessanten Quanten-Theorie entworfen, in welcher naturgemäß nur Wirkungsquanten, keine Energiequanten eine Rolle spielen.

Man darf diese schillernde Mannigfaltigkeit der Ansichten nicht zuungunsten der Quanten-Hypothese selber auslegen. Im Gegenteil: gerade wenn nach möglichst vielen Richtungen Umschau gehalten wird, wenn jeder Forscher, unbeirrt durch Einwürfe, die er nicht für stichhaltig ansieht, seinen eigenen Weg weiter verfolgt, auf Gebieten, in denen er selber sich am sichersten fühlt, dürfen wir am ersten hoffen, daß der wahre Charakter der Hypothese sich offenbaren wird. So sind in der Tat nach und nach außer der Wärmestrahlung und der spezifischen Wärme eine große Anzahl weiterer physikalischer Vorgänge in Beziehung zur Quanten-Hypothese gebracht worden: der Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen, der lichtelektrische Effekt, die Ionisierungsspannung, die Erzeugung der Röntgen-Strahlen und γ -Strahlen nebst ihrer Umkehrung: der Auslösung sekundärer Kathodenstrahlen durch Röntgen-Strahlen, der elektrische Leitungswiderstand, die thermoelektrischen Kräfte, das Bildungsgesetz der spektralen Serienlinien, die Elektronen-Emission bei chemischen Reaktionen — überall kann man, wenigstens bei einigem guten Willen, dem einstweilen noch sehr geheimnisvollen Walten des universellen Wirkungsquantums auf die Spur kommen. Ja, die merkwürdige, von O. Hahn und seinen Mitarbeitern festgestellte Tatsache, daß eine radioaktive Substanz, wenn sie nur chemisch einheitlich ist, β -Strahlen von ganz bestimmten Geschwindigkeiten aussendet, scheint die Quanten-Emission sozusagen ad oculos zu demonstrieren.

Das meiste bleibt freilich noch zu tun, und mancher scheinbar verheißungsvolle Befund wird wohl noch als taube Blüte vom Baum der Erkenntnis abfallen; aber der Anfang ist gemacht: die Quanten-Hypothese wird nicht mehr aus der Welt verschwinden. Dafür sorgen schon die Gesetze der Wärmestrahlung. Und ich glaube, nicht zu weit zu gehen, wenn ich der Meinung Ausdruck gebe, daß mit dieser Hypothese das Fundament gelegt ist zum Bau einer Theorie, welche dereinst bestimmt sein wird, die Einzelheiten der feinen, schnellen Vorgänge der Molekularwelt mit neuem Licht zu durchdringen.