

# Über einen Versuch, von quantentheoretischen Betrachtungen zur Annahme stetiger Energieänderungen zurückzukehren; von W. Nernst.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Januar 1916.)

(Eingegangen am 15. Februar 1916.)

Inhalt: Einleitung. §1. Grundprinzipien. §2. Verallgemeinerung des Gesetzes der gleichen Energieverteilung. §3. Strahlung, spezifische Wärme, chemisches Gleichgewicht. §4. Modell des Wasserstoffmoleküls. — Anhang. Zusammenfassung. —

Bezeichnungen und Zahlenwerte (cgs).

Lichtgeschwindigkeit .....	$c = 3,00 \cdot 10^{10}$ .
Plancksche Konstante. ....	$h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ .
Gaskonstante .....	$R = 8,315 \cdot 10^7$ .
Zahl der Molekeln, proMol .....	$N = 6,17 \cdot 10^{28}$ .
Masse des Wasserstoffatoms ...	$m = 1,63 \cdot 10^{-24}$ .
Masse des negativen Elektrons	$\mu = 8,9 \cdot 10^{-28}$ .
	$k = \frac{R}{N} = 1,847 \cdot 10^{-16}$
$\nu$ .....	Schwingungszahl.
$\epsilon_0 = h\nu$ .....	Elementarquantum der Energie.
$T$ .....	Absolute Temperatur.
$\beta\nu = \frac{h\nu}{k}$ .....	Spezifische Temperatur.
$V, v$ .....	Volumen; $v$ im Anhang: Geschwindigkeit.

PLANCKs Quantentheorie  
hat die neuere Physik und physikalische Chemie bekanntlich zu einer sehr großen Anzahl neuer Erkenntnisse und Entdeckungen geführt, ihre Fruchtbarkeit steht also außer Frage.

Auf der anderen Seite sind diese gewaltigen Fortschritte mit schweren Opfern, wenn man sich so ausdrücken darf, erkaufte worden. Das Grundgesetz der mechanischen Wärmetheorie, das Gesetz der: gleichen

Energieverteilung, mußte aufgehoben oder wenigstens auf ein nur für hohe Temperaturen gültiges Grenzgesetz beschränkt werden; die Prinzipien der Elektrodynamik und der Mechanik überhaupt dürfen auf Atome nur mit Vorbehalt angewendet werden, ja, die allgemeine Verwendbarkeit<sup>1)</sup> unseres wichtigsten logischen Hilfsmittels, der Differentialgleichung, ist in Frage gestellt.

Die Hoffnung, die ich bei jener Anregung im Auge hatte, der seinerzeit Herr Solvay in so einzigartiger Weisheit entsprach, nämlich, daß sich durch eine Beratung in Kreise der hervorragendsten Sachverständigen die dargelagte Kluft werde überbrücken lassen, hat sich zwar insofern erfüllt, als seitdem viele der besten: Theoretiker und Experimentatoren ihre volle Kraft dem Gegenstande zuwandten, aber der Kern der Frage blieb ungeklärt. An Versuchen<sup>2)</sup>, zur Auffassung stetiger Energieänderungen zurückzukehren, hat es zwar nicht gefehlt, aber Einigkeit herrscht darüber, daß alle diese Versuche keinen Ersatz für die Quantentheorie gebracht haben. Keineswegs dürfen wir diese Versuche deshalb als nutzlos bezeichnen, denn in ihrer Gesamtheit führen sie uns sicher zu folgendem Ergebnis: Ohne eine ganz neue fundamentale Hypothese ist ein wirklicher Fortschritt nicht denkbar und es liegt in der Natur der Sache, daß — eine solche Hypothese nicht nur die (uantentheorie ersetzen, sondern uns auch vielfach über sie hinausführen müßte.

So hätte ich denn auch die nachfolgenden Betrachtungen und Rechnungen, deren teilweise provisorischer Charakter sowohl durch die Schwierigkeit des Gegenstandes als durch äußere Umstände entschuldigt werden möge, nicht der Öffentlichkeit übergeben, wenn es nicht den Anschein hätte, daß auf dem von mir beschrittenen Wege neue Erkenntnisse auch über der bisherigen Quantentheorie fernliegende Fragen gewonnen wirt.

Auf der anderen Seite möchte ich auf eine wichtige Lücke in den nachfolgenden Betrachtungen aufmerksam machen. Die Theorie

---

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu besonders H. POINCARÉ, Journ. de physique (5) 2, 6, 1912.

<sup>2)</sup> In zwei Arbeiten habe ich besonders wertvolle Vorarbeit gefunden, die ich daher hier erwähnen möchte; S. RATNOWSKY, Verhandlungen d. D. Physik. Ges., Nr. 4, 1915; EINSTEIN und STERN, Ann, d, Physik 40, 551, 1913.

der Linien- und Bandenspektren, für die bekanntlich BJERRUM, BOHR u. a., mit Hilfe der Quantentheorie höchst beachtenswerte Gesichtspunkte gegeben haben, soll hier zunächst unerörtert bleiben. Es gehört zu den Eigentümlichkeiten der Quantentheorie, daß sich manche sehr merkwürdige Beziehungen durch einen einfachen Ansatz ergeben, der allerlings häufig nicht frei von Willkür<sup>1)</sup> ist. Die strenge und widerspruchsfreie Behandlung der Strahlungserscheinungen infolge von Elektronenbewegung innerhalb der Atome wird später an der Hand der nachfolgenden Betrachtungen vielleicht möglich, aber kaum einfach sein.

§1. Grundprinzipien. I. In meinem, 1912 auf der Naturforscherversammlung zu Münster gehaltenen allgemeinen Vortrage wies ich darauf hin, daß die Erscheinungen der Radioaktivität, die mit einer fortlaufenden "Degradation der Materie" (neben der von dem zweiten Wärmesatz geforderten fortlaufenden "Degradation der Energie") verknüpft sind, irgend ein reziprokes Phänomen verlangen, wenn wir an einer beliebigen Existenzdauer des Weltalls festhalten wollen; wir können noch hinzufügen, daß angesichts der fortlaufenden Heliumproduktion durch radioaktive Prozesse selbst bei endlicher aber sehr langer Existenzdauer des Weltalls Helium ein sehr häufiges Element sein müßte, Wahrscheinlich gemacht wird also die Existenz eines Phänomens, bei dem Helium verschwindet, sei es etwa, daß es sich in die Bausteine des Lichtäthers auflöst, aus dem, wie ich früher annahm, von Zeit zu Zeit, aber wie leicht zu schätzen ganz ungeheuer selten ein Atom eines (wahrscheinlich hochatomigen) Elementes hervorspringt, sei es etwa, daß von Zeit zu Zeit Heliumatome sich zu einem solchen polymerisieren. Die nachfolgenden Betrachtungen führen nun in der Tat, wie schon früher von mir vermutet, zu einem ungeheuer großen pro Kubikzentimeter im Lichtäther aufgespeicherten Energievorrat; die Neuerzeugung oder Umgruppierung von Atomen wird also jedenfalls dadurch dem Verständnis nähergerückt. Ich werde auf diese Fragen, die einer rein physikalischen Behandlungsweise zurzeit noch unzugänglich sind, nicht mehr zurückkommen, sie wurden hier für kurz erwähnt, weil sie dazu beitragen, die nunmehr zu besprechende Hypothese mir von vornherein plausibler zu machen.

II Daß wir auch bei den tiefsten Temperaturen in den materiellen Gebilden innere Bewegungen anzunehmen haben, daß also der absolute

---

<sup>1)</sup> Vgl. F. A. LINDEMANN, Verhandlungen d. D. Physik. Ges. 16, 281, 1914.

Nullpunkt keineswegs das Ende aller Bewegung bedeutet, lehren wohl bereits überzeugend die magnetischen und besonders die radioaktiven Erscheinungen. Neuerdings wurde mit der alten Auffassung des absoluten Nullpunktes durch PLANCKs höchst originelle Einführung der Nullpunktsenergie noch viel radikaler gebrochen. Mir selber wurde es allerdings Zunächst schwer, an eine derartige Nullpunktsenergie zu glauben, die offenbar mit der Wärme nichts mehr zu tun hat und über deren Herkunft jede Vorstellung fehlte. Auch störte mich die weitere Konsequenz, daß ein vermöge seiner Nullpunktsenergie schwingendes oder richtiger kreisendes Elektron keine Strahlung aussenden darf, daß also auch die klassische Elektrodynamik im Gebiete kleiner Dimensionen versagen sollte. Diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn man die bisherige Hypothese der Nullpunktsenergie in folgender Weise erweitert: Auch ohne Gegenwart strahlender, d. h. oberhalb des absoluten Nullpunkts erwärmter oder sonstwie angeregter Materie ist der leere Raum oder, wie wir lieber sagen wollen, der Lichtäther, mit Strahlung erfüllt; die räumliche Energiedichte von der Schwingungszahl ist gegeben durch die Gleichung:

$$u_0 = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3. \quad 1)$$

Nach bekannten Prinzipien nimmt dann ein durch quasi-elastische Kräfte geeignet gebundenes, linear schwingendes Elektron die Energie

$$E_0 = h\nu$$

auf. Ein derartig schwingendes Elektron tut dann also nichts anderes, als daß es sich mit der Nullpunktsstrahlung ins Gleichgewicht setzt; die Gesetze der Elektrodynamik wurden also nicht nur nicht verletzt, vielmehr stellt sich die Nullpunktsenergie nach den Gesetzen der Elektrodynamik ein.

Ein gelegentlich von mir formuliertes<sup>1)</sup>, aber auch wohl schon früher stillschweigend allgemein angenommenes Prinzip besagt, daß ein ungeladenes Atom bezüglich der Wärmebewegung sich genau verhält, wie ein geladenes Atom oder Elektron; dementsprechend wird auch jedes Atom und auch jedes Konglomerat von Atomen, das vermöge seiner mechanischen Bedingungen einer Schwingung von der Zahl  $\nu$  pro Sekunde

---

<sup>1)</sup> ZS. f. Elektrochemie 1911, S. 269.

fähig ist, pro Freiheitsgrad die kinetische Energie

$$E_0 = \frac{h\nu}{2}. \quad 2)$$

aufnehmen, und zwar, wie schon bemerkt, beim absoluten Nullpunkte.

Ob Strahlung auf einzelne Atome direkt ponderomotorisch wirkt, wissen wir nicht; betont sei nur, daß eine derartige Wirkung beliebig klein sein kann. Die Größe einer derartigen Kraft ist ja nur maßgebend für die Geschwindigkeit, mit der sich der stationäre Zustand einstellt, nicht für die Größe der schließlich aufgenommenen Energie, auf die es hier allein ankommt. Aber auch, wenn eine derartige Kraft nicht existieren sollte, so würden wir uns vorzustellen haben, daß primär die Bausteine der Atome, die positiven und negativen Elektronen, in Schwingungen geraten, ihrem jeweiligen  $\nu$ -Werte entsprechend, und daß hiermit sich die Energie der Schwingungen des Schwerpunktes des Atoms ins Gleichgewicht setzt. Das Endresultat, daß nämlich Materie und Elektronen sich ins Gleichgewicht setzen müssen, steht außer Zweifel.

Im Gegensatz zur gewöhnlichen Wärmebewegung, aber im Einklang mit der Thermodynamik, ist die Nullpunktsenergie, wie jede andere Energie beim absoluten Nullpunkt, freie Energie.

Schon dieser Umstand bedingt einen wesentlichen Unterschied zwischen gewöhnlicher Wärmebewegung und gewöhnlicher Strahlungsenergie einerseits, Nullpunktsbewegung und Nullpunktsstrahlung andererseits. Diese Unterschiede weiter klarzustellen, dürfte die wichtigste künftige Aufgabe sein. Zunächst wird die einfachste Annahme sein, die Nullpunktsenergie als im Vergleich zur Wärmeenergie geordnet zu betrachten. Einen Weg, das allgemeine Verteilungsgesetz der Schwankungen der Nullpunktsenergie, aufzustellen, sehe ich zunächst nicht (vgl. jedoch weiter unten).

Es wird nützlich sein, die Unterschiede zwischen der PLANCKschen und der von mir angenommenen Nullpunktsenergie noch näher zu formulieren.

1. PLANCKs Hypothese bezog sich nur auf schwingende Gebilde, die meinige bezieht sich auch auf das Zwischenmedium.

2. Für quasielastisch schwingende Gebilde ist die von mir supponierte Energie doppelt so groß, in allen anderen Fällen, in denen

sie bei PLANCK zunächst unbestimmt blieb, nach den Gesetzen der statistischen Mechanik berechenbar, indem einfach Da  $h\nu$  anstatt von  $kT$  tritt.

3. Spezielle neue Annahmen über Emission, Absorption und Elektrodynamik sind nunmehr entbehrlich.

4. Denkt man sich ein ruhendes, schwingungsfähiges Gebilde beim absoluten Nullpunkt, so würde es nach PLANCK in Ruhe bleiben, nach meiner Auffassung alsbald vom Lichtäther den gegebenen Betrag von Nullpunktsenergie aufnehmen,

5. Das Gesetz von der Erhaltung der Kraft bleibt nach PLANCK in jedem Moment und für jedes Atom gewahrt; nach meiner Auffassung könnte man auf dem unter 4. angegebenen Wege es beliebig oft durchbrechen, indem aus dem leeren Raume beliebig viel Energie herauszuziehen ist. Begreift man den Lichtäther in das System hinein, so bleibt natürlich das Energieprinzip in Kraft.

6. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie in der bisherigen Fassung bekommt also, ähnlich wie der zweite Wärmesatz, nunmehr ebenfalls einen statistischen Charakter. Alle bisherigen Versuche aber, die man zur Prüfung obigen Gesetzes angestellt hat, mußten natürlich auch im Sinne meiner Theorie so ausfallen, wie sie ausgefallen sind, weil man stets Mittelwerte gemessen hat.

III. Würde man annehmen, daß das  $\nu^3$ -Gesetz bis zu beliebig hohen Schwingungszahlen gilt, so würde der Energiegehalt des Lichtäthers pro Kubikzentimeter unendlich groß herauskommen. An sich sehe ich keinen Grund, diese Auffassung als unmöglich hinzustellen, denn um mit derartigen unendlichen Energiemengen in Kommunikation zu treten, müßten wir Gebilde von unendlich hoher Schwingungszahl haben und das ist eben nicht der Fall. Praktisch existieren diese Energiemengen also nicht für uns.

Immerhin widerstrebt eine solche Auffassung unserem Denken. Daher ziehe ich folgende (für das Spätere unwesentliche) Hypothese vor. Auch das Zwischenmedium ist [wie ich übrigens immer annahm<sup>1)</sup>] atomistischer Struktur; das bedeutet aber, daß notwendig die

---

<sup>1)</sup> Vgl. meine "Theoretische Chemie", 7. Aufl., S. 426.

Schwingungen bei einer gewissen Zahl abbrechen müssen. Anstatt 1) wird dann ein Gesetz etwa der Form

$$u_0 = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3\nu_0} \frac{\nu}{e^{\frac{\nu}{\nu_0}} - 1} \quad 3)$$

treten. Ob die Konstante  $\nu_0$  (oder die entsprechende des wahren Gesetzes) bei einem der bisher beobachteten Phänomene eine Rolle spielt, ist ungewiß; möglich wäre, daß sie in die Konstanten des NEWTONschen oder des COULOMBSchen Gesetzes einginge<sup>1)</sup>). In jedem Falle wäre es von größter Bedeutung, zur Charakterisierung des leeren Raumes außer  $c$  und  $h$  - denn auch  $h$  ist im Sinne der hier dargelegten Auffassung eine für den Lichtäther charakteristische Größe - noch einen dritten Wert  $\nu_0$ , zu bekommen.

Wegen Unkenntnis von  $\nu_0$ , können wir die Gesamtenergie der Strahlung

$$U_0 = \int_0^\infty u_0 d\nu$$

nicht angeben. Da wir aber annehmen dürfen, daß bis in das Gebiet der Röntgenstrahlung hinein noch Gleichung 1) bestehen bleibt, so können wir einen unteren Grenzwert für  $U_0$ , feststellen:

$$U_0 > \int_0^{\nu'} \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 d\nu = \frac{2\pi h\nu'^4}{c^3},$$

worin wir  $\nu' > 10^{20}$  setzen können. So wird der Energieinhalt pro  $\text{cm}^3$ :

$$U_0 > 1,52 \cdot 10^{23} \text{ Erg} = 0,36 \cdot 10^{16} \text{ g - cal.}$$

Die Menge der im Vakuum vorhandenen Nullpunktsenergie ist also ganz gewaltig, extraordinäre Schwankungen derselben sind der größten Wirkung fähig (vgl. Einleitung).

IV. Wir sind, wie schon aus dem Vorhergehenden klar, zur Nullpunktsenergie  $h\nu$  und für die Nullpunktsstrahlung daher zu einem

---

<sup>1)</sup> Sollte etwa diese Vermutung zutreffen, so müßten alle Versuche, den Proportionalitätsfaktor dieser Gesetze im absoluten Maße berechnen zu wollen, zurzeit scheitern, aber die Zurückführung einer Kraft auf die andere bliebe denkbar.

$\nu^3$ -Gesetz geführt worden. Nun zeigt eine derartige und nur eine derartige Strahlung die auffallende Eigenschaft, daß in der Gleichung<sup>2)</sup>:

$$\delta u = \left( \frac{\nu}{3} \frac{\partial u}{\partial \nu} - u \right) \frac{\delta V}{V} \quad 4)$$

die rechte Seite verschwindet, d.h, es ändert sich bei Kompression die räumliche Energiedichte beliebiger Schwingungszahlen nicht [dies Resultat bleibt übrigens für die uns zugängliche Strahlung bestehen, auch wenn wir mit Gleichung 3) rechnen]. Dieser Schluß ist wichtig und ermöglicht, (die hier vorgetragene Anschauung aufrecht zu erhalten. Alle Bedenken, die man gegen die Nullpunktsstrahlung wegen des Strahlungsdruckes oder wegen eines Widerstandes im Vakuum bewegter Körper hegen könnte, werden durch dies gewiß merkwürdige Resultat beseitigt; erst bei Benutzung von auch für ganz kurzwellige Strahlung wirksamen Spiegeln würde die Nullpunktsstrahlung sich offenbaren.

Dabei ist zu beachten: das  $\nu^3$ -Gesetz für die Nullpunktsstrahlung ist keine ad hoc gemachte Hypothese, vielmehr ergibt es sich daraus, daß wir in die Formeln der klassischen statistischen Mechanik  $h\nu$  für  $kT$  einführen, dementsprechend also die gleiche Substitution im Rayleigh'schen Strahlungsgesetz<sup>1)</sup> vornehmen, d.h. für  $\nu^2 kT$  den Ausdruck  $h\nu^3$  einsetzen müssen.

§2. Verallgemeinerung des Gesetzes der gleichmäßigen Energieverteilung. Nunmehr entsteht die Aufgabe, den Einfluß der Nullpunktsenergie auf die Wärmebewegung zu untersuchen; wir werden auch hier zu dem Ergebnis gelangen, daß das MAXWELL-BOLTZMANN'sche Fundamentalgesetz im Prinzip erhalten bleiben kann und nur durch die Erscheinung verletzt wird, daß mit wachsender Temperatur Nullpunktsenergie in Wärmebewegung übergeht und daß aus diesem Grunde die wirklich aufgenommene Energie hinter der von der mechanischen Wärmetheorie geforderten zurückbleibt. Auf zwei verschiedenen Wegen wollen wir das Endresultat zu erreichen suchen.

---

<sup>2)</sup> PLANCK, Wärmestrahlung, 2. Aufl, S. 80.

<sup>1)</sup> Historisch sei daran erinnert, daß Lord RAYLEIGH (Phil. Mag. vom Juli 1900) die Strahlung lediglich  $\nu^2 T$  proportional gesetzt hat; der volle Ausdruck  $u = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$  wurde erst von PLANCK gegeben, so daß man vom RAYLEIGH-PLANCK'schen Gesetze sprechen sollte.

1. Erster Weg. Wir wollen das MAXWELLSche Gesetz der Energieverteilung für einen linearen Oszillator:

$$E = E_0 \ln \frac{N}{N-n}, \quad E_0 N = RT \quad 5)$$

in der Weise graphisch auftragen, daß wir uns die vorhandenen.  $N$  Moleküle ihrem Energieinhalt nach geordnet und die dazu gehörigen Energiewerte  $E$  als Ordinaten aufgetragen denken; dann entspricht dem ersten Molekül eine sehr kleine, dem letzte