VERHANDLUNGEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT · VOL. 2, NO. 17 · 1900

Zur Theorie des Gesetzes der *Energieverteilung* im Normalspectrum

M. Planck

Vorgetragen in der Sitzung vom 14. December 1900

M. H.! Als ich vor mehreren Wochen die Ehre hatte, Ihre Aufmerksamkeit auf eine neue Formel zu lenken, welche mir geeignet schien, das Gesetz der Verteilung der strahlenden Energie auf alle Gebiete des Normalspectrums auszudrücken[1], gründete sich meine Ansicht von der Brauchbarkeit der Formel, wie ich schon damals ausführte, nicht allein auf die anscheinend gute Uebereinstimmung der wenigen Zahlen, die ich Ihnen damals mitteilen konnte, mit den bisherigen Messungsresultaten[2], sondern hauptsächlich auf den einfachen Bau der Formel und insbesondere darauf, dass dieselbe für die Abhängigkeit der Entropie eines bestrahlten monochromatisch schwingenden Resonators von seiner Schwingungsenergie einen sehr einfachen logarithmischen Ausdruck ergiebt, welcher die Möglichkeit einer allgemeinen Deutung jedenfalls eher zu versprechen schien, als jede andere bisher in Vorschlag gebrachte Formel, abgesehen von der Wien'schen, die aber durch die Thatsachen nicht bestätigt wird.

Entropie bedingt Unordnung, und diese Unordnung glaubte ich erblicken zu müssen in der Unregelmässigkeit, mit der auch im vollkommen stationären Strahlungsfelde die Schwingungen des Resonators ihre Amplitude und ihre Phase wechseln, sofern man Zeitepochen betrachtet, die gross sind gegen die Zeit einer Schwingung, aber klein gegen die Zeit einer Messung. Die constante Energie des stationär schwingenden Resonators ist danach nur als ein zeitlicher Mittelwert aufzufassen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, als der augenblickliche Mittelwert der Energien einer grossen Anzahl von gleichbeschaffenen Resonatoren, die sich im nämlichen stationären Strahlungsfelde weit genug entfernt voneinander befinden, um sich nicht gegenseitig direct zu beeinflussen. Da somit die Entropie eines Resonators durch die Art der gleichzeitigen Energieverteilung auf viele Resonatoren bedingt ist, so vermutete ich, dass sich diese Grösse durch Einführung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, deren Bedeutung für den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik Hr. L. Boltzmann[3] zuerst aufgedeckt hat, in die elektromagnetische Theorie der Strahlung würde berechnen lassen müssen. Diese Vermutung hat sich bestätigt; es ist mir möglich geworden, einen Ausdruck für die Entropie eines monochromatisch schwingenden Resonators, und somit auch für die Verteilung der Energie im stationären Strahlungszustand, d. h. im Normalspectrum, auf deductivem Wege zu ermitteln, wobei es nur nötig wird, der von mir in die elektromagnetische Theorie eingeführten Hypothese der „natürlichen Strahlung" eine etwas weitergehende Fassung zu geben als bisher. Ausserdem aber haben sich hierbei noch andere Beziehungen ergeben, die mir für weitere Gebiete der Physik und auch der Chemie von erheblicher Tragweite zu sein scheinen.

Indessen liegt mir heute nicht sowohl daran, jene Deduction, welche sich auf die Gesetze der elektromagnetischen Strahlung, der Thermodynamik und der Wahrscheinlichkeitsrechnung stützt, hier systematisch in allen Einzelheiten durchzuführen, als vielmehr daran, Ihnen den eigentlichen Kernpunkt der ganzen Theorie möglichst übersichtlich darzulegen, und dies kann wohl am besten dadurch geschehen, dass ich Ihnen hier ein neues, ganz elementares Verfahren beschreibe, durch welches man, ohne von einer Spectralformel oder auch von irgend einer Theorie etwas zu wissen, mit Hülfe einer einzigen Naturconstanten die Verteilung einer gegebenen Energiemenge auf die einzelnen Farben des Normalspectrums, und dann mittels einer zweiten Naturconstanten auch die Temperatur dieser Energiestrahlung zahlenmässig berechnen kann. Es wird Ihnen bei dem anzugebenden Verfahren manches willkürlich und umständlich erscheinen, aber ich lege hier, wie gesagt, nicht Wert auf den Nachweis der Notwendigkeit und der leichten praktischen Ausführbarkeit, sondern nur auf die Klarheit und Eindeutigkeit der gegebenen Vorschriften zur Lösung der Aufgabe.

In einem von spiegelnden Wänden umschlossenen diathermanen Medium mit der Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit c befinden sich in gehörigen Abständen voneinander eine grosse Anzahl von linearen monochromatisch schwingenden Resonatoren, und zwar N mit der Schwingungszahl ν (pro Secunde), N' mit der Schwingungszahl ν', N'' mit der Schwingungszahl ν'' etc., wobei alle N grosse Zahlen sind. Das System enthalte eine gegebene Menge Energie: die Totalenergie E_t, in erg, die teils in dem Medium als fortschreitende Strahlung, teils in den Resonatoren als Schwingung derselben auftritt. Die Frage ist, wie sich im stationären Zustand diese Energie auf die Schwingungen der Resonatoren und auf die einzelnen Farben der in dem Medium befindlichen Strahlung verteilt und welche Temperatur dann das ganze System besitzt.

Zur Beantwortung dieser Frage fassen wir zuerst nur die Schwingungen der Resonatoren ins Auge, und erteilen ihnen versuchsweise bestimmte willkürliche Energien, nämlich den N Resonatoren ν etwa die Energie E, den N' Resonatoren ν' die Energie E' etc. Natürlich muss die Summe:

$$E + E' + E'' + \ldots = E_0$$

kleiner sein als E_t. Der Rest $E_t - E_0$ entfällt dann auf die im Medium befindliche Strahlung. Nun ist noch die Verteilung der Energie auf die einzelnen Resonatoren innerhalb jeder Gattung vorzunehmen, zuerst die Verteilung der Energie E auf die N Resonatoren mit der Schwingungszahl ν. Wenn E als unbeschränkt teilbare Grösse angesehen wird, ist die Verteilung auf unendlich viele Arten möglich. Wir betrachten aber — und dies ist der wesentlichste Punkt der ganzen Berechnung — E als zusammengesetzt aus einer ganz bestimmten Anzahl endlicher gleicher Teile und bedienen uns dazu der Naturconstanten $h = 6{,}55 \,.\, 10^{-27}$ [erg × sec]. Diese Constante mit der gemeinsamen Schwingungszahl ν der Resonatoren multiplicirt ergiebt das Energieelement ε in erg, und durch Division von E durch ε erhalten wir die Anzahl P der Energieelemente, welche unter die N Resonatoren zu verteilen sind. Wenn der so berechnete Quotient keine ganze Zahl ist, so nehme man für P eine in der Nähe gelegene ganze Zahl.

Nun ist einleuchtend, dass die Verteilung der P Energieelemente auf die N Resonatoren nur auf eine endliche ganz bestimmte Anzahl von Arten erfolgen kann. Jede solche Art der Verteilung nennen wir nach einem von Hrn. Boltzmann für einen ähnlichen Begriff gebrauchten Ausdruck eine „Complexion". Bezeichnet man die Resonatoren mit den Ziffern 1, 2, 3 ... bis N, schreibt diese der Reihe nach nebeneinander, und setzt unter jeden Resonator die Anzahl der auf ihn entfallenden Energieelemente, so erhält man für jede Complexion ein Symbol von folgender Form:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	38	11	0	9	2	20	4	4	5

Hier ist $N = 10$, $P = 100$ angenommen. Die Anzahl aller möglichen Complexionen ist offenbar gleich der Anzahl aller möglichen Ziffernbilder, die man auf diese Weise, bei bestimmtem N und P, für die untere Reihe erhalten kann. Um jedes Missverständnis auszuschliessen, sei noch bemerkt, dass zwei Complexionen als verschieden anzusehen sind, wenn die entsprechenden Ziffernbilder dieselben Ziffern, aber in verschiedener Anordnung, enthalten. Aus der Combinationslehre ergiebt sich die Anzahl aller möglichen Complexionen zu

$$\frac{N \,.\, (N+1) \,.\, (N+2) \ldots (N+P-1)}{1 \,.\, 2 \,.\, 3 \ldots P} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!\, P!}$$

und mit genügender Annäherung

$$= \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N \, P^P}.$$

Dieselbe Rechnung führen wir bei den Resonatoren der übrigen Gattungen aus, indem wir für jede Resonatorgattung die Anzahl der bei der für sie angenommenen Energie möglichen Complexionen bestimmen. Die Multiplication aller so erhaltenen Zahlen ergiebt dann die Gesamtzahl $\mathfrak{R}$ der bei der versuchsweise vorgenommenen Energieverteilung in allen Resonatoren zusammengenommen möglichen Complexionen.

So entspricht auch jeder anderen willkürlich vorgenommenen Energieverteilung $E, E', E'', \ldots$ eine in der angegebenen Weise zu bestimmende Zahl $\mathfrak{R}$ von möglichen Complexionen. Unter allen Energieverteilungen nun, welche bei constant gehaltenem $E_0 = E + E' + E'' + \ldots$ möglich sind, giebt es eine einzige ganz bestimmte, für welche die Zahl der möglichen Complexionen $\mathfrak{R}_0$ grösser ist als für jede andere; diese Energieverteilung suchen wir auf, eventuell durch Probiren; denn sie ist gerade diejenige, welche die Resonatoren im stationären Strahlungsfelde annehmen, wenn sie insgesamt die Energie E_0 besitzen. Dann lassen sich alle Grössen $E, E', E'' \ldots$ durch die eine Grösse E_0 ausdrücken. Durch Division von E durch N, von E' durch N' etc. erhält man dann den stationären Wert der Energie $U_\nu, U_{\nu'}, U_{\nu''} \ldots$ eines einzelnen Resonators einer jeden Gattung, und daraus auch die räumliche Dichtigkeit der dem Spectralbezirk ν bis $\nu + d\nu$ angehörenden strahlenden Energie im diathermanen Medium:

$$u_\nu \, d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot U_\nu \, d\nu,$$

wodurch auch die in dem Medium enthaltene Energie bestimmt ist.

Von allen angeführten Grössen erscheint jetzt nur noch E_0 als willkürlich gewählt. Man sieht aber leicht, wie auch noch E_0 aus der gegebenen totalen Energie E_t zu berechnen ist. Denn wenn der gewählte Wert von E_0 etwa einen zu grossen Wert von E_t ergeben sollte, so ist er entsprechend zu verkleinern, und umgekehrt.

Nachdem so die stationäre Energieverteilung mit Hülfe der einen Constante h ermittelt ist, findet man die entsprechende Temperatur ϑ in Celsiusgraden mittels einer zweiten Naturconstanten $k = 1{,}346 \,.\, 10^{-16}$ [erg : grad] durch die Gleichung:

$$\frac{1}{\vartheta} = k \, \frac{d \log \mathfrak{R}_0}{dE_0}.$$

Das Product $k \log \mathfrak{R}_0$ ist die Entropie des Systems der Resonatoren; sie ist die Summe der Entropien aller einzelnen Resonatoren.

Es würde nun freilich sehr umständlich sein, die angegebenen Rechnungen wirklich auszuführen, obwohl es gewiss nicht ohne Interesse wäre, an einem einfachen Fall einmal den so zu erreichenden Grad von Annäherung an die Wahrheit zu prüfen. Viel directer zeigt eine allgemeinere, genau an der Hand der gegebenen Vorschriften ausgeführte durchaus mühelose Rechnung, dass die auf solche Weise bestimmte normale Energieverteilung im durchstrahlten Medium dargestellt wird durch den Ausdruck:

$$u_\nu \, d\nu = \frac{8\pi h\nu^8}{c^8} \cdot \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\vartheta}} - 1},$$

welcher genau der von mir früher angegebenen Spectralformel entspricht:

$$E_\lambda \, d\lambda = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda\vartheta}} - 1} \cdot d\lambda.$$

Die formalen Abweichungen sind bedingt durch die Unterschiede in der Definition von u_ν und E_λ. Die obere Formel ist insofern etwas allgemeiner, als sie für ein ganz beliebiges diathermanes Medium mit der Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit c gilt. Die mitgeteilten Zahlenwerte von h und k habe ich aus dieser Formel nach den Messungen von F. Kurlbaum[4] und von O. Lummer und E. Pringsheim[5] berechnet.

Ich wende mich noch mit einigen kurzen Bemerkungen zu der Frage nach der Notwendigkeit der angegebenen Deduction. Dass das für eine Resonatorgattung angenommene Energieelement ε proportional sein muss der Schwingungszahl ν, lässt sich unmittelbar aus dem höchst wichtigen Wien'schen sogenannten Verschiebungsgesetz folgern. Die Beziehung zwischen u und U ist eine der Grundgleichungen der elektromagnetischen Strahlungstheorie. Im übrigen basirt die ganze Deduction auf dem einen Satz, dass die Entropie eines Systems von Resonatoren mit gegebener Energie proportional ist dem Logarithmus der Gesamtzahl der bei dieser Energie möglichen Complexionen, und dieser Satz lässt sich seinerseits zerlegen in zwei andere: 1. dass die Entropie des Systems in einem bestimmten Zustand proportional ist dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes, und 2. dass die Wahrscheinlichkeit eines jeden Zustandes proportional ist der Anzahl der ihm entsprechenden Complexionen, oder mit anderen Worten, dass irgend eine bestimmte Complexion ebenso wahrscheinlich ist als irgend eine andere bestimmte Complexion. Der 1. Satz kommt, auf Strahlungsvorgänge angewandt, wohl nur auf eine Definition der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes hinaus, insofern man bei der Energiestrahlung von vornherein gar kein anderes Mittel besitzt, um die Wahrscheinlichkeit zu definiren, als eben die Bestimmung der Entropie. Hier liegt einer der Unterschiede gegenüber den entsprechenden Verhältnissen in der kinetischen Gastheorie. Der 2. Satz bildet den Kernpunkt der ganzen vorliegenden Theorie; sein Beweis kann in letzter Linie nur durch die Erfahrung geliefert werden. Er lässt sich auch als eine nähere Präcisirung der von mir eingeführten Hypothese der natürlichen Strahlung auffassen, die ich bisher nur in der Form ausgesprochen habe, dass die Energie der Strahlung sich vollkommen „unregelmässig" auf die einzelnen in ihr enthaltenen Partialschwingungen verteilt.[6] Ich beabsichtige die hier nur angedeuteten Ueberlegungen nächstens an anderer Stelle ausführlich mit allen Rechnungen mitzuteilen, zugleich mit einem Rückblick auf die bisherige Entwicklung der Theorie.

Zum Schluss möchte ich noch auf eine wichtige Consequenz der entwickelten Theorie hinweisen, die zugleich eine weitere Prüfung ihrer Zulässigkeit ermöglicht. Hr. Boltzmann[7] hat gezeigt, dass die Entropie eines im Gleichgewicht befindlichen einatomigen Gases gleich ist $\omega R \log \mathfrak{P}_0$, wobei $\mathfrak{P}_0$ die Anzahl der bei der wahrscheinlichsten Geschwindigkeitsverteilung möglichen Complexionen (die „Permutabilität"), R die bekannte Gasconstante ($8{,}31 \,.\, 10^7$ für O = 16), ω das für alle Substanzen gleiche Verhältnis der Masse eines wirklichen Molecüles zur Masse eines g-Molecüles darstellt. Sind nun in dem Gase auch strahlende Resonatoren vorhanden, so ist nach der hier entwickelten Theorie die Entropie des ganzen Systems proportional dem Logarithmus der Zahl aller möglicher Complexionen, Geschwindigkeiten und Strahlung zusammengenommen. Da aber nach der elektromagnetischen Theorie der Strahlung die Geschwindigkeiten der Atome vollkommen unabhängig sind von der Verteilung der strahlenden Energie, so ist die Gesamtzahl der Complexionen einfach gleich dem Producte der auf die Geschwindigkeiten und der auf die Strahlung bezüglichen Zahlen, mithin die Gesamtentropie, wenn f einen Proportionalitätsfactor bedeutet:

$$f \log(\mathfrak{P}_0 \, \mathfrak{R}_0) = f \log \mathfrak{P}_0 + f \log \mathfrak{R}_0.$$

Der erste Summand ist die kinetische, der zweite die Strahlungsentropie. Durch Vergleichung mit den vorigen Ausdrücken erhält man hieraus:

$$f = \omega R = k,$$

oder

$$\omega = \frac{k}{R} = 1{,}62 \,.\, 10^{-24},$$

d. h. ein wirkliches Molecül ist das $1{,}62 \,.\, 10^{-24}$ fache eines g-Molecüles, oder: ein Wasserstoffatom wiegt $1{,}64 \,.\, 10^{-24}$ g, da H = 1,01, oder: auf ein g-Molecül eines jeden Stoffes gehen $1/\omega = 6{,}175 \,.\, 10^{23}$ wirkliche Molecüle. Hr. O. E. Meyer[8] berechnet diese Zahl auf $640 \,.\, 10^{21}$, also nahe übereinstimmend.

Die Loschmidt'sche Constante $\mathfrak{N}$, d. h. die Anzahl Gasmolecüle in 1 ccm bei 0° C. und 1 Atm. Druck ist:

$$\mathfrak{N} = \frac{1013200}{R \,.\, 273 \,.\, \omega} = 2{,}76 \,.\, 10^{19}.$$

Hr. Drude[9] findet $\mathfrak{N} = 2{,}1 \,.\, 10^{19}$.

Die Boltzmann-Drude'sche Constante α, d. h. die mittlere lebendige Kraft eines Atomes bei der absoluten Temperatur 1 ist:

$$\alpha = \tfrac{3}{2} \omega R = \tfrac{3}{2} k = 2{,}02 \,.\, 10^{-16}.$$

Hr. Drude[10] findet $\alpha = 2{,}65 \,.\, 10^{-16}$.

Das Elementarquantum der Elektricität e, d. h. die elektrische Ladung eines positiven einwertigen Ions oder Elektrons ist, wenn ε die bekannte Ladung eines einwertigen g-Ions bedeutet:

$$e = \varepsilon \, \omega = 4{,}69 \,.\, 10^{-10} \text{ elektrostatisch.}$$

Hr. F. Richarz[11] findet $1{,}29 \,.\, 10^{-10}$, Hr. J. J. Thomson[12] neuerdings $6{,}5 \,.\, 10^{-10}$.

Alle diese Beziehungen beanspruchen, wenn die Theorie überhaupt richtig ist, nicht annähernde, sondern absolute Gültigkeit. Daher fällt die Genauigkeit der berechneten Zahlen wesentlich mit derjenigen der relativ unsichersten, der Strahlungsconstanten k, zusammen, und übertrifft somit bei weitem alle bisherigen Bestimmungen dieser Grössen. Ihre Prüfung durch directere Methoden wird eine ebenso wichtige wie notwendige Aufgabe der weiteren Forschung sein.

1 M. Planck, Verhandl. der Deutschen Physikal. Gesellsch. **2.** p. 202. 1900.

2 Inzwischen haben die Herren H. Rubens und F. Kurlbaum (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin vom 25. October 1900, p. 929) für sehr lange Wellen eine directe Bestätigung gegeben.

3 L. Boltzmann, namentlich Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (II) **76.** p. 373. 1877.

4 F. Kurlbaum, Wied. Ann. **65.** p. 759. 1898 ($S_{100} - S_0 = 0{,}0731$ Watt : cm²).

5 O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **2.** p. 176. 1900 ($\lambda_m \, \vartheta = 2940 \, \mu \times$ grad).

6 M. Planck, Ann. d. Phys. **1.** p. 73. 1900. Wenn Hr. W. Wien in seinem Pariser Rapport (II, p. 38, 1900) über die theoretischen Gesetze der Strahlung meine Theorie der irreversibeln Strahlungsvorgänge deshalb nicht befriedigend findet, weil sie nicht den Nachweis erbringe, dass die Hypothese der natürlichen Strahlung die einzige ist, welche zur Irreversibilität führt, so verlangt er nach meiner Meinung von dieser Hypothese doch wohl etwas zu viel. Denn wenn man die Hypothese beweisen könnte, so wäre es eben keine Hypothese mehr, und man brauchte eine solche überhaupt gar nicht erst aufzustellen. Dann würde man aber auch nichts wesentlich Neues aus ihr ableiten können. Von demselben Standpunkt aus müsste doch wohl auch die kinetische Gastheorie als unbefriedigend erklärt werden, weil der Nachweis noch nicht erbracht ist, dass die atomistische Hypothese die einzige ist. welche die Irreversibilität erklärt, und ein entsprechender Vorwurf dürfte mehr oder minder alle nur auf inductivem Wege gewonnenen Theorien treffen.

7 L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (II) **76.** p. 428. 1877.

8 O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. p. 337. 1899.

9 P. Drude, Ann. d. Phys. **1.** p. 578. 1900.

10 l. c.

11 F. Richarz, Wied. Ann. **52.** p. 397. 1894.

12 J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **46.** p. 528. 1898.

Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, vol. 2, no. 17, pp. 237-245. Leipzig: Johann Ambrosius Barth, 1900.

Public domain in France and in the United States. Set as printed: the exponents 8 of ν and c in the second formula for $u_\nu \, d\nu$ are misprints for 3.

archive.org/details/verhandlungende01goog