Über die physikalischen Voraussetzungen der Planck'schen Theorie der irreversiblen Strahlungsvorgänge

von

Paul Ehrenfest.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1905.)

1.

H. A. Lorentz hat durch eine dimensionelle Betrachtung gezeigt, welche Vorsicht angewendet werden muß, wenn man die Sätze der Thermodynamik (z. E. den Kirchhoff'schen Satz von der Universalität der Hohlraumstrahlung) von Naturkörpern auf fingierte Systeme ausdehnt. Es war zu erwarten, daß die Anwendung dieser dimensionellen Betrachtung einen klaren Einblick in die physikalischen Voraussetzungen liefern würde, die der Planck'schen Theorie der Hohlraumstrahlung zu Grunde liegen. Speziell ergab sich da die Frage: Was sind die — voneinander unabhängigen — Hypothesen, die diese Theorie befähigen, zu jeder Temperatur eine Hohlraumstrahlung von eindeutig festgelegter Energieverteilung zu liefern?

2.

Wir schicken zunächst die wörtlichen Zitate einiger Stellen der Planck'schen Abhandlungen voraus, in denen Planck den Grundgedanken seiner Theorie darstellt. Hiebei sei es gestattet, für die Zitate folgende Abkürzungen zu gebrauchen (die zitierten Abhandlungen sind insgesamt in den Annalen der Physik erschienen):

A = Über irreversible Strahlungsvorgänge, Bd. 1, p. 69.
B = Entropie und Temperatur strahlender Wärme, Bd. 1, p. 718.
C = Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum, Bd. 4, p. 553.
D = Über irreversible Strahlungsvorgänge, Bd. 6, p. 818.

(*B*, p. 722): »Physikalische Grundlagen der Theorie. Die ganze hier behandelte Theorie gründet sich auf den Kirchhoff'schen Satz, daß ein rings durch spiegelnde Wände abgeschlossenes Vakuum, in welchem beliebige ponderable Körper in beliebiger Anordnung verstreut sind, im Laufe der Zeit einen stationären Zustand der Wärmestrahlung annimmt, der vollständig bestimmt ist durch einen einzigen Parameter: die Temperatur, und insbesondere nicht abhängt von der Anzahl, der Beschaffenheit und der Anordnung der ponderablen Körper. Es ist also zur Untersuchung der Eigenschaften des stationären Strahlungszustandes ganz gleichgültig, welcher Art die Körper sind, welche man im Vakuum befindlich voraussetzt, ja es kommt nicht einmal darauf an, ob solche Körper in der Natur wirklich irgendwo vorkommen, sondern nur darauf, ob ihre Existenz und ihre Eigenschaften in der Natur überhaupt möglich sind. Sobald es nur gelingt, für irgend eine beliebig herausgegriffene spezielle Art und Anordnung emittierender und absorbierender Körper einen stationären Strahlungszustand nachzuweisen, kann dieser Zustand kein anderer sein als der durch den Kirchhoff'schen Satz geforderte.

Nun läßt sich in der Tat für eine spezielle Anordnung gewisser, besonders einfach gewählter Körper, nämlich ruhender linearer Resonatoren mit kleiner Dämpfung[1] und großer Wellenlänge, die sich in hinreichend großen Abständen voneinander befinden, ein stationärer Strahlungszustand nachweisen, allerdings nur mit Einführung einer besonderen Annahme: der Hypothese der »natürlichen Strahlung«, die sich aber fast von selbst darbietet und wohl als ein unumgängliches Postulat des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie zu betrachten ist. Wenn man also von der Voraussetzung ausgeht, daß die Gesetze der Wärmestrahlung sich überhaupt rein elektromagnetisch begreifen lassen, so bleibt nichts übrig, als auf Grund des Kirchhoffschen Satzes den gefundenen stationären Zustand mit dem der Wärmestrahlung vollständig zu identifizieren«.

(*D*, p. 818): »Der wichtigste und zugleich schwierigste Punkt dieser Untersuchung lag in dem Nachweis, daß eine durch den jeweiligen physikalischen Zustand des betrachteten Systems vollkommen bestimmte Größe

---

[1] Und zwar reiner Strahlungsdämpfung! Siehe *A*, p. 69. Die Anregung geschieht nur durch Einstrahlung, die Dämpfung nur durch Ausstrahlung. Irgend eine Art Reibung oder Ohm'scher Widerstand sei ausgeschlossen.

existiert, welche die Eigenschaft besitzt, bei allen in dem System sich abspielenden Vorgängen sich immer nur in einem bestimmten Sinn zu ändern, also, je nach der Definition ihres Vorzeichens entweder immer 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 Endzustande, dem stationären Zustande, zustreben, welcher erreicht ist, wenn jene Funktion ihr absolutes Maximum annimmt. Daher erschließt die vollständige Kenntnis des Ausdruckes dieser Funktion zugleich auch die genaue Kenntnis des stationären Strahlungszustandes in seiner Abhängigkeit von den Energien und den Schwingungszahlen aller in dem System vorhandenen Strahlen, insbesondere auch die Verteilung der Energie auf die einzelnen Gebiete des stationären, sogenannten Normalspektrums«.

3.

Hiezu sei eine Bemerkung gestattet, auf die wir weiter unten ausführlich zurückkommen: Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Totalenergie (oder Temperatur) und Spektralverteilung der schließlich eintretenden stationären Strahlung wird durch die hier skizzierte Betrachtung nur dann gewährleistet, wenn bezüglich jener einseitig sich verändernden Größe folgendes gezeigt wird:

1. Bei allen im Planck'schen Modell überhaupt möglichen »natürlichen« Strahlungszuständen kann jene Funktion — sie heiße kurz Σ — nur zunehmen oder konstant bleiben.

2. Bei vorgegebener Totalenergie bleibt Σ nur dann zeitlich konstant, wenn der stationär gewordene Strahlungszustand eine (durch die Totalenergie) eindeutig bestimmte Spektralverteilung besitzt.

Die Aussage (1) wird durch die Planck'schen Untersuchungen allerdings erlangt (analog dem Boltzmann'schen H-Theorem).

Die Aussage (2) hingegen bleibt wegen ihrer offenbar ganz enormen Schwierigkeit unberührt (entgegen dem Boltzmannschen H-Theorem, das ja in dem Nachweis der Einzigartigkeit des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes gipfelt).[1]

---

[1] Siehe Boltzmann: Gastheorie, Bd. I, § 5. »Beweis, daß...«.

Wir werden zu zeigen versuchen, daß aus den der Planckschen Theorie zu Grunde liegenden Gleichungen der Nachweis (2) überhaupt nicht erbracht werden kann: Bei Zugrundelegung der Gleichungen und Abschätzungen der Planck'schen Theorie lassen sich unendlich viele Strahlungen angeben,[1] die

1. alle dieselbe Totalenergie besitzen,
2. »natürlich«,
3. stationär sind; bei denen im speziellen auch die Größe Σ nicht mehr weiter zunimmt und die trotzdem
4. unendlich viele verschiedene Spektralverteilungen besitzen.

4.

(*D*, p. 819): »Eine derartige, sich beständig in demselben Sinn ändernde Größe von sehr einfacher mathematischer Form machte ich... direkt namhaft und damit war der Nachweis der Irreversibilität der betrachteten Strahlungsvorgänge erbracht. Wegen ihrer Analogie mit der aus der Thermodynamik bekannten Funktion nannte ich diese Größe die elektromagnetische Entropie des Systems; bei allen betrachteten Strahlungsvorgängen nimmt ihr Wert beständig zu«.

Das oben angedeutete Resultat unserer Überlegung würde eine wesentliche Differenz zwischen der Planck'schen Funktion Σ in ihrem Verhalten zum Planck'schen Modell und der thermodynamischen Entropie in ihrem Verhalten zu abgeschlossenen thermischen Systemen aufzeigen:

Ein abgeschlossenes thermisches System verändert sich so lange, bis seine Entropie nicht mehr weiter anwächst, und der Endzustand ist bei vorgegebener Totalenergie ein eindeutig bestimmter in Bezug auf alle beobachtbaren Größen (Druck, Temperatur, Spektralverteilung der Hohlraumstrahlung etc.). Auch das Planck'sche Modell verändert seine beobachtbaren Zustände so lange, bis die Funktion Σ nicht mehr weiter anwächst. Es sind dabei aber noch unendlich viele in Bezug auf die beobachtbaren Größen — z. E. Spektralverteilung — voneinander verschiedene stationäre Endzustände möglich, die alle dieselbe Totalenergie besitzen.

[1] Den Beweis der hier aufgestellten Behauptungen siehe § 7.

5.

(*D*, p. 819): »Das Maximum dieser Entropie ergab für den stationären Zustand diejenige spektrale Energieverteilung, welche einige Jahre vorher W. Wien, von anderen Hypothesen ausgehend, als normale Energieverteilung hingestellt hatte«.

Wenn Planck hier von dem Maximum der Funktion Σ spricht, so ist also nicht jener Wert der Funktion Σ gemeint, den das Modell bei vorgegebener Totalenergie im Laufe der Zeit erreicht und nach der Theorie nicht mehr überschreitet; — denn dieser ist durch die Totalenergie nicht festgelegt, sondern hängt noch in kaum festzustellender Weise von den übrigen Anfangsbedingungen der Bewegung ab. In welchem Sinn aber dieser Ausdruck Maximum oder »absolutes Maximum« der Funktion Σ gebraucht ist, geht klar aus einer Forderung hervor, die dieser Funktion im Verlaufe der Berechnung der Spektralverteilung beigelegt wird. Wir kommen auf diesen Punkt weiterhin ausführlich zu sprechen.[1]

Das W. Wien'sche Verteilungsgesetz stimmte gut mit den damaligen Messungen.

(*D*, p. 819): »Dadurch wurde ich zu der Ansicht geführt,... daß jener von mir ursprünglich nur durch Definition eingeführte Ausdruck der elektromagnetischen Entropie als der einzigen seiner Art, den ich damals anzugeben wußte, auch der allgemeine sei, woraus dann notwendig hervorgehen würde, daß das Wien'sche Energieverteilungsgesetz für alle Temperaturen und Wellenlängen Gültigkeit besitzt«.

Diese Erwartung hat sich nicht erfüllt.

»Hiedurch wurde die Theorie wiederum vor die Aufgabe gestellt, einen neuen Ausdruck für die Entropie zu finden,... welcher einerseits, ebenso wie der früher von mir aufgestellte, bei den betrachteten Strahlungsvorgängen sich beständig vergrößert, andrerseits aber für den stationären Strahlungszustand eine Energieverteilung liefert, die allen durch die Messungen festgestellten Verhältnissen entspricht«.

(*D*, p. 821): »Für die oben bezeichnete Aufgabe hat sich mir nun in der Tat eine Lösung ergeben«.

---

1 Siehe Nr. 8.

6.

Es sei gestattet, die ältere und die neuere Größe Σ als Σ_{I} und Σ_{II} zu bezeichnen. Alle unsere obigen Bemerkungen aber beziehen sich in gleicher Weise auf Σ_{I} wie auf Σ_{II}.

Planck hatte in der Abhandlung *A* die Größe Σ_{I} rein definitionsgemäß eingeführt. In der Abhandlung *C* wird auf Grund gewisser Hypothesen über »Gleichwahrscheinlichkeit« verschiedener elektromagnetischer Zustände und auf Grund der Annahme, daß die Strahlungsenergie jeder Farbe aus kleinsten Energieteilchen von zahlenmäßig angegebener Größe besteht, die Größe Σ_{II} als Entropieausdruck abgeleitet. Diese so gewonnene Größe wird dann in die Abhandlung *D* auf dieselbe Weise eingeführt, wie die Größe Σ_{I} in die Abhandlung *A*.

Wir werden zunächst von der Abhandlung *C* absehen und Σ_{II} ebenso wie Σ_{I} als rein definitionsgemäß eingeführt ansehen. Es wird sich dann von selbst die Problemstellung der Abhandlung *C* als eine unumgänglich notwendige herausstellen und wir werden so zu einer Besprechung der Abhandlung *C* geführt. Sehen wir aber vorläufig von dieser Abhandlung *C* ab, so läßt sich sagen: *A* und *D* zeigen, daß bei Zugrundelegung der Gleichungen und Abschätzungen der Theorie sowohl Σ_{I} als auch Σ_{II} nur zunehmen oder konstant bleiben können. Welche dieser beiden Größen als »die« Entropie des Systems anzusehen ist und ob überhaupt eine von beiden — das wird durch die Arbeiten *A* und *D* nicht festgestellt.

7.

Wir gehen jetzt zum Beweis der in Nr. 3 aufgestellten Behauptungen über. Er besteht in einer dimensionellen Betrachtung, die in weit allgemeinerer Weise von A. H. Lorentz angewendet worden ist.

Es sei innerhalb des Planck'schen Modelles — lineare Oszillatoren mit reiner Strahlungsdämpfung innerhalb vollkommen spiegelnder Hülle — ein Strahlungszustand Z_1 vorhanden. Von ihm mögen in der Ausdrucksweise der Planckschen Theorie folgende Aussagen gelten:

1. Es besteht »natürliche« Strahlung[1] (Unordnungshypothese).

2. Und zwar stationäre Strahlung, bei der im speziellen auch Σ_{I} und Σ_{II} nicht mehr zeitlich zunehmen.[2]

3. Die Gesamtenergie betrage E_1.

4. Die Strahlungsdichte Δ_1.

5. Die spektrale Energieverteilung sei $s_1 = \varphi(\lambda)$.

Dieser stationäre Strahlungszustand Z_1 besteht aus einer Reihe rasch wechselnder Felder und Schwingungen aller Resonatoren. Diese Vorgänge werden beherrscht

a) durch die Maxwell'schen Gleichungen;
b) durch die Grenzbedingungen am umschließenden Spiegel;
c) durch die Gleichungen der Schwingungen der Resonatoren (siehe *A*, p. 76 ff.).

Alle drei Gruppen von Gleichungen sind linear-homogen in der elektrischen Kraft ($\mathfrak{E}$) der magnetischen Kraft ($\mathfrak{H}$) und in dem Schwingungsvektor (f) der einzelnen Resonatoren und ihren räumlichen und zeitlichen Ableitungen.

Wenn somit eine Serie von Vorgängen diese Gleichungen befriedigt, so kann man sofort eine ∞^1-fache Schar von Vorgangsserien daraus ableiten, die wieder die Gleichungen befriedigen: Man vergrößere $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ und f im Verhältnisse von $1:m^2$, wo m^2 eine zeitlich und räumlich konstante Größe ist, die aber im übrigen beliebig sein kann (wir wollen im folgenden m^2 nie sehr groß wählen, damit wir nicht erst noch nachweisen müssen, daß alle Abschätzungen der Planck'schen Theorie auch für die neue Vorgangsserie zutreffen).

Die neuen Vorgänge

$$\mathfrak{E}'(x, y, z, t) = m^2 \mathfrak{E}(x, y, z, t),$$

$$\mathfrak{H}'(x, y, z, t) = m^2 \mathfrak{H}(x, y, z, t),$$

$$f_i'(t) = m^2 f_i(t)$$

---

[1] Siehe *A*, p. 75, und *A*, p. 90.

[2] Siehe *A*, p. 108 und 110 (Gl. 49); *D*, p. 826 und 828.

befriedigen wieder alle Gleichungen; denn der Faktor m^2 hebt sich wegen der Homogenität der Gleichungen heraus.[1] Wir geben nun dem m^2 einen festen Wert.

Wir gewinnen so aus dem Strahlungszustande Z_1 einen neuen Z_1'. Von ihm gilt:

1. Die Strahlung ist wieder »natürliche Strahlung«;[2]
2. und zwar stationär (im speziellen nehmen auch hier die Größen Σ_I und Σ_{II} nicht mehr weiter im Verlaufe der Zeit zu).[3]

Hingegen:

3. Die Gesamtenergie beträgt $E_1' = m^4 E_1$;
4. die Strahlungsdichte $\Delta_1' = m^4 \Delta_1$;
5. die spektrale Energieverteilung ist $s_1' = m^4 \varphi(\lambda)$.

Bevor wir Schlüsse aus diesem Resultate ziehen, betrachten wir nun noch einen dritten und letzten Strahlungszustand $-Z_2$; er sei:

1. »Natürliche« Strahlung;
2. stationär — auch in Bezug auf Σ_I und Σ_{II}.

Dabei betrage

4. die Strahlungsdichte Δ_2 genau so viel wie im Strahlungszustand Z_1', also $\Delta_2 = \Delta_1' = m^4 \Delta$;
5. und er besitze diejenige Energieverteilung über das Spektrum, die die Planck'sche Theorie eindeutig der Strahlung von der Dichte Δ_2 zuerteilt $s_2 = \psi(\lambda)$.

Vergleichen wir jetzt den Strahlungszustand Z_2 und Z_2', so sehen wir: Sie sind beide »natürlich«, beide stationär (auch in Bezug auf Σ_I und Σ_{II}), auch die Strahlungsdichte ist für beide dieselbe; die Energieverteilung aber ist:

$$s_1' = m^4 \varphi(\lambda) \quad \text{und} \quad s_2 = \psi(\lambda).$$

---

[1] Siehe einen möglichen Einwand § 9.

[2] *A*, p. 75; *A*, p. 90.

[3] *A*, p. 108, 110 (Gl. 49); *D*, p. 826 und 828. — Gl. 49 bleibt nach Multiplikation mit m^4 erfüllt.

Es sind nun zwei Fälle möglich:

a) Alle zu einer vorgegebenen Strahlungsdichte gehörigen stationären Endstrahlungen besitzen auf Grund der Planck'schen Theorie eine eindeutig bestimmte Spektralverteilung; dann müßte wegen $\Delta_2 = \Delta_1'$ sein: $s_2 = s_1'$, d. h. $m^4\varphi(\lambda) = \psi(\lambda)$. Diese Annahme widerspricht den bekannten Sätzen über Hohlraumstrahlung: Denn dann hätten $\varphi(\lambda)$ und $\psi(\lambda)$ z. B. ihre Maxima bei derselben Wellenlänge λ_m. Andrerseits gehören sie aber zu verschiedenen Strahlungsdichten (also Temperaturen): $\varphi(\lambda)$ zu Δ_1, $\psi(\lambda)$ zu $\Delta_2 = m^4\Delta_1$.

b) Oder: Zu einer vorgegebenen Strahlungsdichte liefert das Planck'sche Modell überhaupt noch keine eindeutige Spektralverteilung, wenn man der Endstrahlung bloß die Bedingungen (1) und (2) auferlegt.

Das eben war die Behauptung, die wir in Nr. 3 aufstellten.

8.

Wenn also die Planck'sche Theorie dennoch ein eindeutiges Resultat liefert, so ist das nur möglich, indem sie zur Forderung (1) und (2) noch eine weitere — unabhängige — Forderung hinzufügt: Als richtige Hohlraumstrahlung wird nicht jede »natürliche«, stationäre Strahlung (bei der auch Σ_1 und Σ_2 nicht mehr weiter wachsen) anerkannt, sondern unter diesen wieder nur jene, die noch eine dritte Forderung erfüllen.

Diese neue Forderung wird im Verlaufe der Untersuchungen ausdrücklich eingeführt:

(*A*, p. 110): »Die Größe Σ_1 des Systems muß nicht nur für die wirklichen Vorgänge im System nicht mehr wachsen, sondern es muß auch »für jede unendlich kleine virtuelle Zustandsänderung des Systems«, die mit dem vorgegebenen Energieinhalt verträglich ist, die Variation von Σ_1 verschwinden«.

In der zweiten Fassung der Theorie wird dasselbe in Bezug auf die Größe Σ_{II} verlangt (*D*, p. 829).[1]

---

[1] Hier ist die Forderung anders formuliert. Es wird auf Grund der Definition von Σ_{II} als »Entropie« ein Parameter δ als »Temperatur« eines Resonators eingeführt. Die Aussage (*D*, p. 829): »Im stationären Strahlungs-

Sobald irgendwie bewiesen wird, daß eine der beiden Größen Σ, etwa Σ_{II}, wirklich kurzweg »die« Entropie des Systems ist, so ist diese dritte Forderung keine neue unabhängige Forderung mehr — denn »die« Entropie hat allerdings die Eigenschaft, daß sie — wenn man von den Fällen des falschen Gleichgewichtes absieht — das System so lange zu weiteren Veränderungen treibt, bis sie ihr »absolutes« Maximum sowohl den wirklichen als den virtuellen (mit dem Energieinhalt und den Systembedingungen verträglichen) Veränderungen gegenüber erreicht hat. So lange aber bloß gezeigt ist, daß Σ_I und Σ_{II} nur zunehmen oder konstant bleiben kann, so lange bleibt die »dritte« Forderung eine von den ersten beiden Forderungen unabhängige, die von den »natürlichen«, stationären Strahlungszuständen des Planck'schen Modelles noch nicht »freiwillig« erfüllt wird. Zu jedem Strahlungszustande, bei dem alle drei Forderungen gleichzeitig erfüllt sind, lassen sich, wie wir gesehen haben, ∞^1 viele angeben, die nur die ersten beiden Forderungen erfüllen, der dritten aber widersprechen.

Wir werden so mit Notwendigkeit auf das Problem hingeführt, das Planck in der Abhandlung *C* in Angriff genommen hat: Welche unter den stets nur zunehmenden oder konstant bleibenden Größen Σ ist »die« Entropie des Systems?

9.

Wir wollen aber zuvor noch kurz einen Einwand besprechen, der gegen die Verwendung der dimensionellen Betrachtung erhoben werden kann: Ihre Anwendung auf die von der Planck'schen Theorie zu grunde gelegten Gleichungen und Abschätzungen unterliegt wohl kaum einem Bedenken. Hingegen kann man sagen: Die Planck'schen Gleichungen z. E. für die Resonatoren sind nicht der exakte Ausdruck für das, was wirklich am Resonator und in seiner Umgebung

---

zustande besitzen alle Resonatoren die nämliche Temperatur« ist dann gerade wieder die oben besprochene Forderung 3. — Bei den von uns fingierten Strahlungen herrscht also Stationarität, trotzdem die »Temperatur« der Resonatoren verschieden ist.

geschieht; würde man diese Vorgänge genauer verfolgen, so würden die von unserer Betrachtung als gleich möglich hingestellten Bewegungen nicht mehr alle möglich sein — etwa jedesmal nur ein einziger und man käme dann zu den eindeutigen Lösungen der Planck'schen Theorie.

Gelänge es, diesen Gedanken positiv durchzuführen; d. h.: könnte man zeigen, daß bei genauerer Durchrechnung dessen, was an den Resonatoren geschieht, die Funktion Σ_{II}

1. nur zunehmen oder konstant bleiben kann und

2. nur dann konstant bleiben kann, wenn sie den »absoluten« Maximalwert (auch gegen »virtuelle« Verrückungen) erreicht hat.

Könnte dieser Gedanke positiv durchgeführt werden, so wäre für das Planck'sche Modell das geleistet, was das Boltzmann'sche H-Theorem für einatomige Gase leistet. Dieses Theorem weist nämlich nach:

1. Die Größe $-H$ kann nur zunehmen oder konstant bleiben;

2. sie bleibt nur dann konstant, wenn das Maxwell'sche Verteilungsgesetz herrscht (welches zugleich dadurch ausgezeichnet ist, daß $-H$ dabei sein »absolutes« Maximum besitzt).

10.

Der oben angedeutete Einwand gegen die Zulässigkeit der dimensionellen Betrachtung hält am Planck'schen Modell fest und gibt nur die Darstellung durch die noch zu allgemeinen Gleichungen auf.

Eine andere Weiterführung der Theorie wird von Planck in (*D*, p. 820) angedeutet.

»Es mag vielleicht auf den ersten Blick befremdlich erscheinen, daß nicht nur eine einzige, sondern daß mehrere verschiedenartige Funktionen des Zustandes existieren können, welche alle die Eigenschaft besitzen, bei den betrachteten Strahlungsvorgängen beständig an Größe zuzunehmen. Doch erklärt sich dieser Umstand wohl aus der wiederholt von mir hervorgehobenen Tatsache, daß die hier betrachteten Strahlungsvorgänge noch lange nicht die allgemeinsten sind, welche in der Natur stattfinden können. Würde man im stande sein, die allgemeinsten in der Natur möglichen Strahlungsprozesse einer entsprechend genauen Analyse zu unterwerfen, so würde man wahr-

scheinlich finden, daß es nur eine einzige Funktion gibt, welche die Eigenschaft der Entropie besitzt, unter allen Umständen anzunehmen. Doch scheint bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse dieser Weg zur Bestimmung des Ausdruckes der Entropie noch nicht gangbar zu sein«.

»Wenn es aber auf den Nachweis der Irreversibilität der betrachteten Vorgänge ankommt, dann genügt es offenbar, wenn auch nur eine einzige Funktion des Zustandes namhaft gemacht wird, welche die Eigenschaft besitzt, mit der Zeit beständig zu wachsen«.

Um nachzuweisen, daß schließlich Stationarität eintritt, würde die Kenntnis irgend einer solchen Funktion allerdings genügen. Um aber zu sehen, daß bei vorgegebener Energie ein einziger Zustand (z. E. mit bestimmter Spektralverteilung) eintritt und um zu sehen, wie er beschaffen ist, muß nachgewiesen werden, daß diese Funktion nur dann nicht weiter wächst, wenn dieser einzige Zustand erreicht ist.

11.

Da sich der Übertragung dieses zweiten Zuges des H-Theorems auf die Strahlungsthermodynamik offenbar ganz enorme Schwierigkeiten entgegenstellen, andrerseits aber der Nachweis unerläßlich wird, ob eine der beiden Funktionen Σ »die« Entropie des Systems ist und — wenn ja — welche von beiden, so hat Planck dieses Problem in der Abhandlung C von einer anderen Seite her in Angriff genommen.

Nachdem nämlich durch das H-Theorem gezeigt worden war, daß die Größe $-H$ sich wie die Entropie verhalte und daß ihr funktioneller Ausdruck in jedem Falle, wo die Entropie eines warmen Körpers von der Thermodynamik überhaupt definiert wird, mit dieser Entropie übereinstimmt, gelang es Boltzmann[1] überdies nachzuweisen, daß der Wert H für den stationären Endzustand noch eine in kombinatorischer Beziehung ausgezeichnete Maximaleigenschaft besitzt. Diese Maximaleigenschaft steht und fällt mit einer ganz bestimmten Hypothese über kombinatorisch gleichberechtigte Zustandsbereiche; anders ausgedrückt: mit der Hypothese, welche Zustandsbereiche des Systems als »gleichwahrscheinlich« angesehen werden sollen.

---

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. 76, Abt. II, p. 428, 1877.

Die Abhandlung *C* ist nun dem Versuche gewidmet, diesen kombinatorischen Ableitungsweg der Entropie in die Thermodynamik der Strahlung zu übertragen. Wir wollen uns mit der Konstatierung begnügen, daß dieser Abhandlung wesentlich zwei Hypothesen zu grunde liegen:

1. Hypothese über gleichwahrscheinliche Energieverteilungen über die Resonatoren;
2. Hypothese, daß die Strahlungsenergien der verschiedenen Farben aus kleinsten Energieteilchen zusammengesetzt sind von der Größe:

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

wo ν die Schwingungszahl der betreffenden Farbe ist.

Wir hoffen, demnächst ausführlich auf diese Abhandlung *C* zurückzukommen. Die Hypothese (1) hat ihr Analogon in der Boltzmann'schen Theorie. Die Hypothese (2), die in der gegenwärtigen Form offenbar nur formal gemeint ist, bedarf dann noch einer weiteren Reduktion. So viel ich zu sehen vermag, fehlt an der Boltzmann'schen Theorie ein Analogon dafür.

12.

Es war unser Wunsch, mit Zuhilfenahme der dimensionellen Betrachtungsweise von H. A. Lorentz die von Planck entwickelten Ideen in etwas abgeänderter Gruppierung zu überblicken und so auf anderem Wege zu jenen Problemstellungen zu gelangen, die Planck teils selbst noch als unerledigt hinstellt, teils durch die Abhandlung *C* bis zu einem gewissen Grade weiterführt. Es will uns scheinen, daß eine Mitberücksichtigung molekular kinetischer Beeinflussung, wie sie die Theorie von H. A. Lorentz über Absorption und Emission von langwelligen Wärmestrahlen benutzt, kaum zu vermeiden sein wird, wenn man einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Temperatur und Hohlraumstrahlung positiv zu errechnen wünscht.

Wir hoffen, auf diesen Punkt gelegentlich der Besprechung der Hypothesen der Arbeit *C* zurückzukommen.

Nachtrag.

Nach Fertigstellung der hier gegebenen Überlegungen bemerkte ich, daß S. H. Burbury schon im Februar 1902 in »On irreversible Processes and Plancks Theory in relation thereto« (Philos. Mag.) im § 22 angemerkt hat, daß die von uns im § 8 besprochene »Forderung 3« (*A*, p. 110) in den Entwicklungen der Abhandlung *A* als Fremdkörper steckt.