

Werner Ebeling und Dieter Hoffmann

Max Plancks Beiträge zur Thermodynamik

Vortrag in der Klasse für Naturwissenschaften am 8. April 2008

1. Einleitung

Aus Anlass des 150. Jubiläums der Geburt des „Vaters der Quantentheorie“ wollen wir in diesem Beitrag die thermodynamischen Arbeiten von Max Planck würdigen. Die Leibniz-Sozietät steht damit in der Tradition einer langen Reihe von Ehrungen des langjährigen Sekretars der Klasse Physik der damaligen Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Als Planck im Sommer 1944 das seltene Jubiläum seiner 50jährigen Mitgliedschaft beging – er war auf Initiative von Helmholtz am 11. Juni 1894 zum ordentlichen Mitglied der Akademie gewählt worden [1], wurde in einer Feierstunde im damals schon stark zerstörten Berlin nicht nur Plancks ungewöhnlich lange Mitgliedschaft, sondern auch seine außergewöhnliche und maßgebliche Rolle in der Geschichte der Akademie gewürdigt [2]. Nach dem die Akademie im Juli 1946 unter dem Namen „Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin“ wiedereröffnet worden war, zählte zu ihren 190 Mitgliedern - der Mitgliederbestand war gegenüber dem Vorkriegsstand um 12 Mitglieder und ein Ehrenmitglied wegen deren Engagement für das Dritte Reich reduziert worden – auch Max Planck, der zu jener Zeit in Göttingen lebte. Als dieser im Oktober 1947 fast 90jährig starb, war dies nicht nur Anlass feierlichen Gedenkens, sondern die Akademie initiierte zudem die Ausführung eines Planck-Denkmal, das vom jungen Bernhard Heiliger ausgeführt wurde, jedoch erst im Herbst 2006 am ursprünglich geplanten Ort vor der Berliner Humboldt-Universität aufgestellt werden konnte [3]. Plancks fundamentale Beiträge zur Grundlegung der modernen Physik wurden von der Akademie zu verschiedenen Anlässen geehrt. Besondere Erwähnung verdient die Veranstaltung anlässlich Plancks 100. Geburtstages im April 1958 in Berlin, die unter breiter gesamtdeutscher und internationaler Beteiligung stattfand und in verschiedenen Publikationen dokumentiert wurde [4]. Auch das 1975 in Berlin durchgeführte Festkolloquium der Akademie „75 Jahre Quantentheorie“

stieß auf große Resonanz [5].

Im vorliegenden Beitrag aus Anlass des 150. Jahrestages seiner Geburt geht es nicht um die Quantentheorie sondern um Max Plancks fundamentale Beiträge zur Entwicklung der Thermodynamik [6]. Bereits Plancks Dissertation [7] aus dem Jahre 1879 zeigte die grundlegenden Interessen und die Hauptrichtung seiner weiteren Arbeiten [8]. Sie enthielt in der Tat neben einer präzisen Darstellung des von Rudolf Clausius und William Thomson aufgestellten zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auch Elemente einer schöpferischen Entwicklung der Theorie. Ein Jahr später präsentierte Planck in seiner Habilitationsschrift, die ebenfalls an der Münchener Universität verteidigt wurde, eine umfangreiche Untersuchung über thermodynamische Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen [9]. Noch als unbezahlter Privatdozent in München und nach seiner Berufung an die Kieler Universität 1885 arbeitete Planck seine Ergebnisse aus und publizierte sie in einer Serie von Arbeiten, die einen Durchbruch für die Thermodynamik darstellten. Er entwickelte eine Theorie der Sättigungserscheinungen, des Verdampfens, Schmelzens und Sublimierens, sowie eine allgemeine thermodynamische Theorie von Gasmischungen. Als weitere bedeutende Leistung ist die Entwicklung einer thermodynamischen Theorie der verdünnten Lösungen zu betrachten (1888). Mit einer weiteren Arbeit über die Theorie der Thermoelektrizität in Leitern (1888) wendet er sich irreversiblen elektrischen Prozessen zu. Diese Arbeiten begründeten Plancks Berufung (1889) an die Berliner Universität, wo er sich an der Seite von Hermann von Helmholtz und mit dessen maßgeblicher Förderung zu einem der führenden Theoretiker des Landes entwickelte. Auf der Grundlage seiner thermodynamischen Arbeiten fand Planck 1900 seine berühmte Strahlungsformel. Plancks Beiträge zur Thermodynamik sollen nun im Einzelnen gewürdigt werden.

2. Entropie und zweiter Hauptsatz

Der am 23. April 1858 in Kiel geborene Max Planck fand schon im jugendlichen Alter von gerade 21 Jahren mit seiner Dissertation das Thema, das sein wissenschaftliches Schaffen bestimmen sollte: Entropie und zweiter Hauptsatz der Thermodynamik [6, 7, 8]. Die der Münchner Maximiliansuniversität vorgelegte Inauguraldissertation, „Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie“ von 1879 war nicht nur eine kompetente Darstellung der Erkenntnisse von Clausius und Thomson, sondern eine Weiterentwicklung, die in den Aussagen darüber hinausgeht. Clausius hatte 1850 eine erste Formulierung des zweiten Hauptsatzes gegeben, die sagt, dass Wärme spon-

tan immer vom wärmeren zum kälteren Körper fließt. In nachfolgenden Arbeiten hat er diese Aussage verschärft bis hin zur Einführung des Entropiebegriffs im Jahre 1865. Unabhängig von Clausius entdeckte der englische Physiker W. Thomson, der spätere Lord Kelvin, dieses Naturgesetz. Er gab ihm die Form: Prozesse, die mechanische Arbeit nur auf Kosten der Abkühlung eines Wärmereservoirs erzeugen, sind unmöglich. Planck knüpfte direkt an Clausius an und diskutiert in seiner Dissertation zunächst einige Widersprüche, die er in den Clausiusschen Schriften fand, und formuliert schließlich den zweiten Hauptsatz als allgemeines Naturgesetz, als Prinzip der Entropievermehrung. Mit dieser Formulierung und insbesondere mit dem Anspruch an den Gültigkeitsbereich geht Planck über Clausius und Thomson hinaus. Nach einer intensiven Beschäftigung mit den Clausiusschen Gedankengängen drang Planck zum Wesen des Entropiebegriffs und des zweiten Hauptsatzes vor. Plancks häufig wiederholte These lautet, dass der zweite Hauptsatz nicht allein für eine spezielle Gruppe physikalischer Prozesse Gültigkeit beanspruchen kann, sondern als Naturgesetz von allgemeiner Bedeutung ist. Man kann sogar sagen, dass Planck damit den modernen Formulierungen des zweiten Hauptsatzes, die etwa in der Prigogineschen Fassung die Positivität der Entropieproduktion postulieren, bereits sehr nahe kommt. So können wir zurecht feststellen, dass die Plancksche Promotionschrift und sein Prinzip der Entropievermehrung nicht nur einen rezeptiven Charakter hatte, sondern dass sie bereits zu wesentlichen neuen Schlussfolgerungen vordringt. Ein zentrales Postulat aus Plancks Dissertation lautet: „Wie das Princip der Energie, so ist auch das der Entropie ursprünglich aus der Beobachtung gewisser Kreisprozesse hervorgegangen, doch beschränkt sich seine Bedeutung ebenso wenig auf solche, wie die des ersten Principis; vielmehr findet es unmittelbare Anwendung auf jeden in der Natur vor sich gehenden Process ... (erstreckt sich) auf alle uns bekannten physikalischen und chemischen Erscheinungen.“ [22, Bd. I, S. 197]

Im Laufe seines folgenden Lebenswerkes hat Planck diese Thesen im Sinne seines Forschungsprogramms stetig erweitert und auf einen immer größeren Kreis von Phänomenen angewendet. In seiner Selbstbiographie (1948) stellt Planck fest: „...tief durchdrungen von der Bedeutung dieser Aufgabe, (setzte ich) das Studium der Entropie, die ich neben der Energie als die wichtigste Eigenschaft eines physikalischen Gebildes betrachtete, weiter fort. Da ihr Maximum den Gleichgewichtszustand bezeichnet, so ergaben sich aus der Kenntnis der Entropie alle Gesetze des physikalischen und des chemischen Gleichgewichts. Das führte ich in den folgenden Jahren mit verschiedenen Arbeiten im Einzelnen durch. Zunächst für Aggregatzustandsänderungen, in

meiner Münchener Habilitationsschrift vom Jahre 1880, dann für Gas-mischungen. Überall zeigten sich fruchtbare Ergebnisse.“ [22, Bd. III, S. 379]

Planck beschrieb damit in der Selbstbiographie sein Forschungsprogramm, dass er als junger Privatdozent in München sowie als Extraordinarius in Kiel und Berlin zwischen 1880 und der ersten Hälfte der 1890er Jahre durchgeführt hatte. Sein universelles Verständnis des zweiten Hauptsatzes in der Dissertation stieß in der zeitgenössischen Physik keineswegs auf ungeteilte Zustimmung. Wie Planck wiederum in seiner Selbstbiographie feststellt, „lehnte Kirchhoff ihren Inhalt ausdrücklich ab“. [22, Bd. III, S. 378] Gustav Kirchhoff, neben Helmholtz damals der bedeutendste und einflussreichste Physiker Deutschlands meinte, dass der Entropiebegriff und damit der zweite Hauptsatz nur auf reversible Vorgänge und thermische Prozesse angewendet werden dürfe. Darüber hinaus stellte Planck in seiner Arbeit heraus, dass neben der Energie die Entropie die wichtigste Eigenschaft eines physikalischen bzw. thermodynamischen Systems ist und sie nicht nur seinen Ordnungszustand charakterisiert, sondern durch das Prinzip der Entropievermehrung vor allem auch ein Maß für die Irreversibilität eines Prozesses darstellt. Irreversible Prozesse sind immer mit Entropieerzeugung verbunden, wogegen in reversiblen Prozessen die Entropie konstant bleibt; in isolierten Systemen kann die Entropie niemals abnehmen.

3. Thermodynamische Gleichgewichte

Zu den Kernpunkten des Planckschen Entropieverständnisses gehörte die Erkenntnis, dass das Maximum der Entropie den Gleichgewichtszustand kennzeichnet und sich daher aus der Untersuchung der Entropieveränderungen alle Gesetze thermodynamischer Gleichgewichtszustände ergeben - eine Auffassung, die Grundlage unseres modernen Verständnisses von thermodynamischen Gleichgewichten ist. Diesen widmete er auch seine erste, ganz den Anwendungen gewidmete wissenschaftliche Forschungsarbeit, die Habilitationsschrift „Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen“ [8, 9]. Sie knüpft ebenfalls ganz unmittelbar an die Schriften von Clausius und dessen Versuche an, den zweiten Hauptsatz auf die Lösung von Problemen der Phasengleichgewichte und chemischen Gleichgewicht anzuwenden. Die Habilitationsschrift ist also viel weniger grundsätzlich orientiert als die Dissertation und widmet sich ganz konkreten Anwendungen. Aus heutiger Sicht ist interessant, dass Planck von der Elastizitätstheorie ausgeht und diese in die thermodynamischen Betrachtungen einbettet. Er behandelt Festkörper, Flüssigkeiten und Gase und kommt zu konkreten Aussagen

über Phasengleichgewichte und Koexistenz. Es finden sich verschiedene Hinweise auf relevante experimentelle Arbeiten, aber die verwandten Arbeiten von Johannes Diderik van der Waals und Josiah Willard Gibbs kannte Planck beim Verfassen der Habilitationsschrift offenbar noch nicht. Ausgehend von seiner Habilitationsschrift folgte er in den folgenden Jahren seinem Forschungsprogramm „Thermodynamisches Gleichgewicht“ und untersucht systematisch in weiteren Arbeiten die thermodynamischen Gleichgewichtsprozesse von verschiedenen physikalisch-chemischen Systemen. Seine erste Arbeit in dieser Serie, „Die Theorie des Sättigungsgesetzes“, steht in enger Beziehung zu den Arbeiten des holländischen Physikers van der Waals über den Phasenübergang vom dampfförmigen in den flüssigen Zustand. Sie wurde von Planck kurz referiert und bot die Grundlage, um die bereits von Clausius vorgeschlagene, aber nur in Worten dargestellte Zustandsgleichung für Kohlensäure exakt zu formulieren. Davon ausgehend, werden verschiedene Eigenschaften des Wassers auf sehr elegante Weise berechnet, darunter der Gleichgewichtsdruck gesättigten Wasserdampfes und insbesondere die Verdampfungswärme. Planck ist damit einer der ersten Theoretiker, die sich mit den Eigenschaften des Wassers beschäftigen. Die aus der Theorie abgeleiteten Daten wurden in einer Tabelle zusammengefasst und mit den von Thomas Andrews kurz zuvor experimentell ermittelten Werten verglichen wobei ihre Übereinstimmung nach den Worten Planck „so gut, wie man nur erwarten kann“ ist. Den heutigen Leser irritiert allerdings in diesem Zusammenhang das Fehlen jeglicher Fehlerbetrachtung oder gar Fehlerrechnung.

Plancks nächster Aufsatz „Verdampfen, Schmelzen, Sublimieren“ [22, Bd. I, S. 134-163] ist nicht nur wesentlich länger, sondern besaß auch stärker grundsätzlichen Charakter. Er enthält eine umfassende Theorie der Phasengleichgewichte von einkomponentigen Systemen. Plancks fasste zunächst den aktuellen Forschungsstand zusammen, wobei er vor allem die Arbeiten von van der Waals und Kirchhoff, aber auch die des amerikanischen Physikers J.W. Gibbs würdigte. Von letzterem, seinem großen Konkurrenten auf diesem Gebiet, entlehnt er einige geometrische Methoden der Darstellung von Phasengleichgewichten. Leider übernimmt er ein anderes fruchtbares Konzept von Gibbs, das der chemischen Potentiale nicht. Plancks Interesse war in diesem Artikel auf das Wasser fokussiert. Er verglich seine Berechnungen mit den vorhandenen experimentellen Daten für die entsprechenden Phasenübergänge. Nach diesen Arbeiten muss man Planck auch zu den Pionieren der Physik des Wassers zählen, heute ein umfangreiches Gebiet der Physik und Chemie, mit unzähligen Monographien und Tabellenwerken [13]. Planck interessierte sich vor allem für die „drei kritischen Punkte, in welchen

je zwei Aggregatzustände identisch werden ... und es entsprechen ihnen je ein Werth der kritischen Temperatur, des kritischen Drucks und des kritischen Volumens.“ Diese Berechnungen zum Tripelpunkt - wie wir in moderner Terminologie sagen würden – wurden exakt und detailliert ausgeführt. Zum Schluss der Arbeit stellte Planck wie schon so oft heraus: „Alle im Vorhergehenden ausgesprochenen Sätze sind strenge Folgerungen aus dem einen Satz, dass das stabile Gleichgewicht dem Maximum der Entropie entspricht, und dieser Satz wiederum folgt aus dem allgemeineren, dass durch jeden Naturprozess die Summe der Entropien aller an demselben beteiligten Körper vergrößert wird. Auf die Erscheinungen der Wärme angewendet, bildet dieses Gesetz den allgemeinsten Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie und ist für diesen Fall von mir ausführlich bewiesen worden.“ [22, Bd. I, S. 160] Darüber hinaus weist er nochmals explizit darauf hin, dass er bei der von ihm angestrebten Begründung der „ausnahmslosen Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes“ den Gebrauch irgendwelcher spezieller Hypothesen und namentlich des Atomismus sowie wahrscheinlichkeitstheoretischer Methoden ablehnte. Diese Auffassung musste er bald revidieren.

4. Hinwendung zur atomistischen Auffassung

Planck hatte bei seinen grundlegenden Überlegungen zum zweiten Hauptsatz und dem Entropiebegriff stets einen konsequent phänomenologischen Ansatz gewählt und diesen auch in den meisten seiner frühen thermodynamischen Arbeiten auszuführen versucht. In diesem Sinne stellte er fest, dass „der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, consequent durchgeführt, unverträglich mit der Annahme endlicher Atome ist ...verschiedenartige Anzeichen (scheinen mir) darauf hinzudeuten, dass man trotz der großen bisherigen Erfolge der atomistischen Theorie sich schließlich doch noch einmal zu einer Aufgabe derselben und zu Annahme einer continuierlichen Materie wird entschließen müssen.“ [22, Bd. I, S. 163]

Heute wissen wir, dass sich Planck in seiner skeptischen Beurteilung der atomistischen Theorie geirrt hat. Seine späteren Forschungen zur Wärmestrahlungstheorie und vor allem die Begründung seiner Strahlungsformel haben ihm die Bedeutung des wahrscheinlichkeitstheoretischen Konzepts immer näher gebracht. Schließlich kam er zu der Überzeugung, dass nur auf atomistischer Grundlage und mit Hilfe der kinetischen Gastheorie ein schlüssiges Verständnis von Entropie und Irreversibilität zu erzielen war. Bis dahin war es jedoch noch ein weiter Weg, auf dem er in mehreren Arbeiten zunächst eindrucksvoll die große Leistungskraft der phänomenologischen Thermody-

namik bei der Lösung konkreter physikochemischer Probleme demonstrierte. Besonderes Interesse verdienen seine Artikel „Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie“ [22, Bd. I, S. 196-273], da sie neben allgemeinen Ausführungen zur Entropievermehrung auch die Behandlung ganz konkreter physikalischer Phänomene umfasst und beispielsweise erstmals eine theoretische Erklärung der 1886 von Francois Raoult und Jacob Henricus Van' t Hoff empirisch gefundenen Bedingungen für die Gefrier- und Siedepunktänderung verdünnter Lösungen lieferten. Mit all diesen Arbeiten trug Planck zur theoretischen und begrifflichen Fundierung der physikalischen Chemie bei. In Plancks Aufsatz aus dem Jahre 1883 „Über das thermodynamische Gleichgewicht von Gasgemengen“ [22, Bd. I, S. 164-184] wurde das thermodynamische Gleichgewicht von Gasreaktionen untersucht und dabei erstmals die von Helmholtz kurz zuvor eingeführte thermodynamische Funktion der freien Energie erfolgreich angewandt [14]. Diese Arbeiten führten Planck unmittelbar in das Gebiet der chemischen Thermodynamik. Die Anwendung der thermodynamischen Methoden und Erkenntnisse auf chemische Prozesse war ohne Berücksichtigung der freien Energie kaum möglich. Die in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts expandierende chemische Industrie und insbesondere die Großproduktion von Farben und Düngemitteln waren an solchen Erkenntnissen dringend interessierte, da ohne Grundlagen die chemischen Großprozesse nur unzureichend beherrschbar waren. Die Planckschen Untersuchungen wurden wohl auch von diesem praktischen Interesse stimuliert – allerdings lassen sich konkrete Belege dafür in seiner Korrespondenz nicht finden.

Eine besondere Rolle spielte in Plancks frühen Arbeiten die Theorie der verdünnten Lösungen. Noch im gleichen Jahr 1887, in dem van't Hoff und Svante Arrhenius eine erfolgreiche Hypothesen über die Dissoziationsvorgänge in Lösungen und Elektrolyten vorlegten, formuliert Planck die thermodynamische Theorie, welche die Beweise für diese Hypothesen lieferten. Er formuliert u.a. die Massenwirkungsgesetze für die Dissoziation von Molekülen in Ionen. Von Arrhenius wurde Plancks Beweis zwar nicht anerkannt, weil er der Auffassung war, dass die Thermodynamik nicht auf Ionen anwendbar wäre, aber der größte Teil der Fachkollegen folgte Plancks Argumenten. Sehr viel später, im Jahre 1924 kommt Planck noch einmal auf das Gleichgewicht zwischen Ionen und neutralen Molekülen zurück, indem er Gleichungen für das Ionisationsgleichgewicht in Plasmen formuliert. Über die Arbeiten zu Elektrolyten und Plasmen wurde u.a. auf den Festveranstaltungen der Akademie 1958 und 1975 referiert [4, 5, 15, 16].

5. Berufung nach Berlin – Entwicklung der Strahlungsformel

Als Planck seine Theorie der Gleichgewichte in verdünnten Lösungen und Elektrolyten formulierte, war er noch Professor an der Universität Kiel. Helmholtz schätzte die neue Theorie hoch ein und so kam es, dass Planck in Hermann von Helmholtz, der damals ehrfurchtsvoll-ironisch als „Reichskanzler der Wissenschaft“ bezeichnet wurde, einen einflussreichen Förderer fand, da dessen späten thermodynamische Forschung gerade solchen Fragen galten. Neben der Einführung des schon erwähnten Begriffs der freien Energie untersuchte Helmholtz in den 1870er und 1880er Jahren den Zusammenhang der Wärmetönung chemischer Reaktionen mit den elektromotorischen Kräften galvanischer Batterien. Ebenso wichtig waren Anwendungen der Theorie auf elektrische Doppelschichten an elektrischen Grenzflächen, da sie sowohl wichtige Grundlagen für die moderne physikalische Chemie und Biophysik als auch für die heutige Halbleiterelektronik legten.

Wie die Arbeiten von Planck über die thermoelektrischen und elektromotorischen Kräfte in Elektrolyten zeigen, lagen diese Probleme auch im Fokus der damaligen Planckschen Forschungsinteressen. Diese bildeten einen speziellen Schwerpunkt seiner frühen thermodynamischen Forschungen. Seine Arbeit über „Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen“ [22, Bd. I, S. 280-295] kann sogar als fundamental bezeichnet werden und zählt zu den wichtigsten Arbeiten Plancks. Planck erschließt sich mit der Elektrollyththeorie ein ganz neues Forschungsfeld von hoher theoretischer und praktischer Relevanz [4, 5,15].

Am Ende dieser ersten Periode thermodynamischer Forschungen steht ein Aufsatz „Über die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte“ [22, Bd. I, S. 356-371], über aktuelle Forschungsergebnisse, die Planck im Kolloquium der Physikalischen Gesellschaft in Berlin vorstellte. Es war sein erster Vortrag in Berlin, wo er im Jahr zuvor die nach Kirchhoffs Ableben verwaiste Professur für theoretische Physik übernommen hatte. Der Vortrag wurde zu einem frustrierenden Erlebnis für Planck. Seine Hoffnungen, sich damit vorteilhaft in die Physikalische Gesellschaft einführen zu können, zerschlugen sich gründlich, geriet die Veranstaltung doch zum Monolog zwischen dem Vortragenden und ihrem Vorsitzenden, der die Thesen des Vortrags ziemlich scharf kritisierte. [22, Bd. III, S. 361] Gegenstand des Vortrags waren Vorstellungen von Helmholtz und Nernst [17] über die Ausbildung von elektrischen Doppelschichten an der Grenze zwischen zwei Elektrolyten, für die Planck eine generelle theoretische Begründung liefern wollte. Auch hier sollte Planck schließlich Recht behalten, wurde doch die große Bedeutung von Potentialdifferenzen in Elektrolyten schnell klar.

Planck erwähnt in seiner Selbstbiographie mit einigem Stolz die Helmholtz'sche „Zustimmung zu meiner Theorie der Lösungen, die er mir kurz vor meiner Erwählung in die Preußische Akademie der Wissenschaften äußerte“. [22, Bd. III, S. 382] Heute wissen wir, dass die Theorie der Potentialdifferenzen von Nernst und Planck für das Verständnis der Nervenleitung eine zentrale Rolle spielt. Weiterhin wissen wir, dass auch die moderne Mikroelektronik von den Planckschen Erkenntnissen profitiert, die uns helfen, die elektrischen Phänomene und insbesondere die Existenz von Doppelschichten an der Grenze zwischen zwei unterschiedlichen Substanzen zu verstehen [5].

6. Diskussion der Hauptbeiträge von Planck zur Entwicklung der Thermodynamik

Die zum Teil bahnbrechenden wissenschaftlichen Ergebnisse von Planck zu thermodynamischen Gleichgewichten und zur Elektrolyttheorie machten Planck bereits Ende der 80er Jahre des 19. Jahrhunderts zu einem der führenden Thermodynamiker seiner Zeit. Im Hinblick auf die Theorie der Phasengleichgewichte wird sein Verdienst dadurch etwas geschmälert, dass einige seiner Erkenntnisse über die Phasengleichgewichte unabhängig von ihm noch durch einen amerikanischen Physiker entdeckt wurden - von Josiah Willard Gibbs. Dieser wirkte am Yale College in New Haven und seine entsprechenden Forschungsergebnisse waren ab 1876 in den damals noch wenig bekannten Transactions dieser Universität publiziert worden [12]. Dies war Planck und anderen europäischen Physikern entgangen. Amerika gehörte damals noch nicht zu den führenden Wissenschaftsnationen und Forschungsergebnisse, die man nicht in europäischen wissenschaftlichen Zeitschriften publizierte, wurden leicht übersehen. Dies traf gerade auch für die Untersuchungen von Gibbs zu, der ebenfalls die zentrale Rolle der thermodynamischen Potentiale herausarbeitete und auf dieser Grundlage ein weitreichendes Forschungsprogramm, in vieler Hinsicht parallel zu dem von Planck, zur Untersuchung der thermodynamischen Grundgesetze von Phasengleichgewichten und chemischen Gleichgewichtszustände durchführte. Charakteristisch für die Gibbs'sche Methode ist die weitreichende Verwendung chemischer Potentiale und geometrischer Methoden. Die Gibbs'schen Aufsätze sind erst in den späten 1880er Jahren in Europa rezipiert worden, ihre deutsche Übersetzung erfolgte sogar erst 1892. Planck erkannte jedoch die Priorität der berechtigten Ansprüche von Gibbs uneingeschränkt an, wie seine Besprechung des Gibbs'schen Buches „Elementary Principles in statistical Mechanics developed with especial reference to the rational foundation

of Thermodynamics“ (New York 1902) beweist [21, S. 846-851]. Es sei auch betont, dass es sich bei den Arbeiten von Gibbs und Planck um keine einfache Doppelung, sondern eher um alternative Wege in der Thermodynamik der Gleichgewichtsprozesse handelt. Während Planck stets vom Prinzip der Entropievermehrung ausgeht und den irreversiblen Prozess, der zum thermodynamischen Gleichgewicht führt, behandelt, so studierte Gibbs primär die Extremaleigenschaften des Gleichgewichts selbst. Gibbs benutzt mit großer Virtuosität die geometrischen Darstellungen der thermodynamischen Funktionen. Die Eleganz seiner Methoden und die Fruchtbarkeit des Konzeptes der chemischen Potentiale führten dazu, dass sich die Gibbs'schen Methoden recht schnell durchsetzen konnten und heute allgemein verwendet werden. Wir müssen jedoch daran festhalten, dass Plancks Ansatz, vom Prinzip der Entropievermehrung auszugehen, vollständig richtig und von großer Tragweite war, wie die späteren Entwicklungen der irreversiblen Thermodynamik durch Lars Onsager, Ilya Prigogine u. a. zeigten [19,20].

Wir möchten nun eine abschließende Bewertung von Plancks Arbeiten über thermodynamische Gleichgewichte vornehmen. Die wissenschaftliche Welt stimmt darin überein, dass Planck mit seiner Arbeiten zur Theorie der Strahlung im Jahre 1900 ein neues Zeitalter eingeleitet hat. Aber selbst die Experten streiten noch darüber, wie Planck auf die Quantenhypothese gekommen ist. Haben ihn Experimente, die in ihrer Aussage so eindeutig waren, direkt zur Quantenhypothese geführt, oder war die Entdeckung mehr oder weniger ein glücklicher Zufall, den Planck wider Willen schließlich als Arbeitshypothese akzeptierte. Die offene Frage ist, ob es einen mehr oder weniger zwangsläufigen Weg von seinen frühen thermodynamischen Arbeiten zur Theorie der Strahlung gibt. Es gibt für uns nur eine vernünftige Antwort auf diese Frage: Die Experimente waren zwar von zwingender Aussagekraft, aber sie ließen doch noch viele Möglichkeiten für ein Theoriegebäude offen, wie die ganz verschiedenartigen Lösungsversuche zeigen. Aber Plancks Entdeckung war auch kein Zufall, sondern sie ist das Resultat von Plancks konsequentem thermodynamischen Herangehen. Damit ist das Resultat auch eine Folge von Plancks Entwicklungsweg als Wissenschaftler und seiner frühen thermodynamischen Arbeiten, die wir hier kommentiert haben. Ohne Zweifel war Planck ein genialer Thermodynamiker, einer der besten Experten seiner Zeit, nicht umsonst hatte ihn Helmholtz als Vollender seines thermodynamischen Ansatzes nach Berlin geholt. Als Thermodynamiker hatte Planck die geeigneten Arbeitsmittel, um die am Ende des 19. Jahrhunderts vorliegenden Widersprüche aufzulösen. Die vorliegenden Probleme ließen sich weder auf dem Boden der Elektrodynamik noch der Optik auflösen. Nach unserer Auf-

fassung konnte am Ende des 19. Jahrhunderts nur ein Thermodynamiker die Widersprüche auflösen, die Kirchhoff, Wiens, Rayleigh und andere Zeitgenossen beschäftigt hatten. Das liegt an dem universellen, übergreifenden Charakter der Thermodynamik. Gerade diesen Punkt hatte Planck in seiner Dissertation und in allen nachfolgenden Arbeiten immer wieder betont [6,21]. Die Thermodynamik ist weder auf mechanische Systeme, noch auf elastische Körper, weder auf elektrodynamische noch auf optische Systeme beschränkt, sie erhebt den Anspruch, überall gültig zu sein. Aufgrund dieses Anspruches gab es für Planck keine Bedenken, die thermodynamischen Gesetze auch auf das neue Gebiet der Strahlungsprozesse anzuwenden. So wie heute die Experten der Kosmologie nahezu alles anzweifeln, was die Theorie entwickelt hat, und doch die Thermodynamik bis hin zu den kleinsten zeitlichen Skalen und bis hin zu den größten räumlichen Dimensionen anwenden, so hatte auch Max Planck keine Bedenken, thermodynamische Methoden in dem neuen Gebiet der Strahlungsvorgänge einzusetzen. Auf die Frage an Einstein, welche physikalischen Disziplinen wohl das Jahrhundert überdauern würden, soll Einstein gesagt haben, er erwarte das nur von der Thermodynamik. Mit dieser Feststellung hat er offenbar Recht behalten. Wir hoffen, damit Verständnis dafür geweckt haben, warum wir Plancks frühe thermodynamische Arbeiten nicht bloß als Vorbereitung der Quantenhypothese betrachten, sondern als essentielle Bestandteile seines Lebenswerkes, ohne die auch die 1900 von Planck ausgelöste Revolution der physikalischen Vorstellungen nicht verstanden werden kann.

Literatur

- [1] Chr. Kirsten, H.-G. Körber, „Physiker über Physiker, Wahlvorschläge zur Aufnahme von Physikern in die Berliner Akademie“, Akademie-Verlag Berlin 1975.
- [2] Vgl. W. Heisenberg: Max-Planck-Festrede, Maximilian-Gymnasium 1958, In: W. Heisenberg. Gesammelte Werke, Abtlg.C, Bd. IV, München 1986, S. 108f.
- [3] D. Hoffmann: „... weder schön noch typisch für die Zeit“. Das Max-Planck-Denkmal von Bernhard Heiliger (1954/9/50). Jahrbuch für Universitätsgeschichte 6(2003)184-196.
- [4] Max Planck zum Gedenken. Herausgegeben von der Deutschen Akademie der Wissenschaften. Berlin 1958;
B. Kockel, W. Macke, A. Papapetrou (Hrsg.), „Max-Planck-Festschrift 1958“, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1959;
D. Hoffmann, „Wider die geistige Trennung. Die Max-Planck-Feier(n) in Berlin 1958“, Deutschland-Archiv 29(1996) 525-534.
- [5] W. Brauer, H.-W. Streitwolf, K. Werner (Hrsg.), „75 Jahre Quantentheorie“ –

- Festband zum 75. Jahrestag der Entdeckung der Planckschen Energiequanten, Akademie-Verlag, Berlin 1977.
- [6] Vgl. auch M. v. Laue: „Die thermodynamischen Arbeiten Plancks“, in: Zu Max Plancks sechzigstem Geburtstag: Ansprachen, gehalten am 26. April 1918 in der deutschen Physikalischen Gesellschaft von E. Warburg, M.v. Laue, A. Sommerfeld und A. Einstein, nebst Erinnerungen von M. Planck. Karlsruhe 1918; W. Ebeling, D. Hoffmann, „The Berlin school of thermodynamics founded by Helmholtz and Clausius“, *Eur. J. Phys.* 12(1991)1-9; W. Ebeling, D. Hoffmann: „Max Planck und die Thermodynamik“, in: M. Planck, „Über Thermodynamische Gleichgewichte“, Verlag H. Deutsch Frankfurt a.M. 2008, S. V- XXIV.
- [7] M. Planck, „Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie“, Inauguraldissertation, Universität München 1879.
- [8] J.L. Heilbronn, „The dilemma of an upright man“, University of California Press, Berkeley 1986(deutsch: „Max Planck“, Hirzel-Verlag, Stuttgart 1988); D. Hoffmann: Max Planck. Die Entstehung der modernen Physik. München 2008.
- [9] M. Planck, „Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen“, Habilitationsschrift, Universität München 1880.
- [10] M. Planck, „Gleichgewichtszustände isotroper Körper“, Th. Ackermann, München 1880
- [11] J.D. van der Waals, „Onderzockingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen“. Amsterdam 1880.
- [12] J.W. Gibbs, *Trans. of the Connecticut Acad.* 2, 309, 382 (1873).
- [13] F. Franks (ed.), „Water, a comprehensive treatise“, Vol. 1-6 Plenum Press 1979.
- [14] H. Helmholtz, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss.* 6, 22 (1882), 38, 825 (1882)
- [15] H. Falkenhagen: „Die Elektrolytarbeiten von Max Planck und ihre weitere Entwicklung“, in B. Kockel et al. (Hrsg.), l.c. ; H. Falkenhagen, „Elektrolyte“, Hirzel-Verlag, Leipzig 1932; H. Falkenhagen (unter Mitwirkung v. W. Ebeling), „Theorie der Elektrolyte“ Hirzel-Verlag, Leipzig 1971.
- [16] W. Ebeling, „Makroskopische Materie als System von Punktladungen“, in W. Brauer et al. (Hrsg.), l.c..
- [17] W. Nernst, *Zeitschr. Physikal. Chemie* 2, 613 (1888).
- [18] M. Planck, „Über Thermodynamische Gleichgewichte“, mit einem Vorwort von W. Ebeling and D. Hoffmann, Verlag H. Deutsch, Frankfurt a.M. 2008.
- [19] L. Onsager, *Phys. Rev.* 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931).
- [20] W. Ebeling, I. Sokolov, „Statistical thermodynamics and stochastic theory of nonequilibrium systems“, World Scientific, Singapore 2005.
- [21] „Max Planck: Annalen Papers“, herausgegeben von D. Hoffmann, Wiley-VCH, Weinheim 2008.
- [22] M. Planck, „Physikalische Abhandlungen und Vorträge“, Bd. I-III, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1958.