

Ann. Physik **46**, 809 [1915]; J. math.-phys. Mass. Inst. of Techn. **4**, 133 [1925] u. Physik. Z. **28**, 135 [1927]; vgl. a. P. Ehrenfest, Amst. Akad. **23**, 1132 [1915]. — (36) P. Debye u. P. Scherrer, Kristallpulver; Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1916, S. 1; Physik. Z. **17**, 277 [1916]; Flüssigkeiten; Gött. Nachr. 1916, S. 16. — (37) P. Debye, L. Bewilogua u. F. Ehrhardt, Physik. Z. **30**, 84 [1929]; Sächs. Akad. Ber. **81**, 29 [1929]. — (38) L. H. Thomas, Proc. Cambridge philos. Soc. **23**, 542 [1927]; E. Fermi, Z. Physik. **48**, 73 [1928]; L. Pauling u. Sherman, Z. Kristallogr., Kristallogometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr. Mineral., Petrogr.) **81**, 1 [1932]. — (39) D. R. Hartree, Proc. Cambridge philos. Soc. **24**, 89 [1928]; Tabellen bei R. W. James u. G. W. Brindley, Philos. Mag. J. Sci. **12**, 81 [1931]. — (40) W. v. d. Grinten, Physik. Z. **34**, 609 [1933]. — (41) H. Mark u. R. Wierl, Naturwiss. **18**, 205 [1929]. — (42) L. Bewilogua, Physik. Z. **32**, 265 [1931]. — (43) R. Wierl, Ann. Physik. **8**, 521 [1931]. — (44) Degard u. v. d. Grinten, Bull. Soc. Roy. Sci. Liége, No 4—5, 1935. — (45) Pierard u. v. d. Grinten, 2. Congrès Nat. des Sciences, 1935. — (46) L. O. Brockway u. L. Pauling, J. Chem. Phys. **2**, 867 [1934]. — (47) Cosslett u. de Laszlo, Nature **134**, 63 [1934]. — (48) De Laszlo, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **146**, 672 [1934]. — (49) Brockway u. Wall, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2273 [1934]. — (50) Hengstenberg u. Wolf: Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik. Bd. 6, I A, 1935. — (51) Brockway, Rev. mod. Physics **8**, 231 [1936]. — (52) Degard u. Pierard, noch unveröffentlicht. — (53) Brockway u. Cross, J. Chem. Phys. **3**, 828 [1935]. — (54) F. Ehrhardt, Physik. Z. **33**, 605 [1932]. — (55) R. Kaiser, ebenda **36**, 92 [1935]. — (56) R. W. James, ebenda **33**, 737 [1932]. — (57) W. v. d. Grinten, Nature **136**, 142 [1935]; und (44). — (58) G. Thomer, Physik. Z. **38**, im Druck. — [A. 152.]

## Theorie und Experiment in der exakten Wissenschaft<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. rer. nat.  
WALTHER GERLACH

Physikalisches Institut  
der Universität München

Eingelegt 5. Oktober 1936

Inhalt: Einleitung. — Röntgenstrahlen und Kathodenstrahlen. Atomistische Forschung bis zur Wellenmechanik. — Die Strahlungsgesetze von Kirchhoff bis zu Planck. — Ortho- und Parawasserstoff. — Chemie. — Theorie und Technik. — Schluß

Die exakte Wissenschaft stellt sich die Aufgabe, die erforschbaren Bereiche der gottgegebenen Natur aufzuspüren. Ihr steht über eine ununterbrochene Kette von Übergängen je nach der Stärke des metaphysischen Triebes als Extrem gegenüber die Gruppe von Geisteswissenschaften, welche Menschenwerk wertend betrachtet, um künftiges Menschendenken und Menschentun in bestimmte Bahnen zu lenken. Der Naturforscher richtet seinen Blick auf Himmel und Erde und forscht nach den Gesetzen des Aufbaus und Ablaufs der Welt, um ein getreuliches, d. h. wissenschaftlich erweisbares Bild von ihr zu entwerfen. Nicht nach ihrem Zweck fragt er, sondern nach ihrem Wesen, er wertet nicht, er sucht zu erkennen.

Dieser Eigenart der Aufgabe entspricht die Eigenart der Methode der exakten Naturwissenschaft; in ihrer Größe liegt auch ihre Gefahr für den Menschen, der innerlich nicht stark genug ist, gegen das Versinken ins Materielle sich zu behaupten, oder der einem Wunschbild nachjagend die Berührung mit der Erde und ihren Tatsachen verliert. Denn zwei Pferde ziehen den Wagen des Naturforschers: Anschauung und Phantasie; der sie aber leitet, ist der Geist, und der Weg, den sie zum Ziele gehen, wird von dessen Art abhängen.

Ist das Ziel der Naturwissenschaft die Lösung des Welträtsels, die Verbindung der Kenntnisse und Erkenntnisse mit unserm Sein? Hier wird die Erwartung der Allgemeinheit von ihrer Art bedingt sein. Der Mohammedaner sorgt sich nicht um Welträtsel, sein Glauben steht außerhalb seiner Bemühungen, die Materie zu beherrschen, Geist und Seele leben getrennt. — Hinter jeder geistigen Betätigung des Abendländers steckt irgendwo der Trieb, in die tiefsten Rätsel der Welt einzudringen, die Welt mit den Menschen zu begreifen, Seele und Geist trennen sich höchstens einmal auf dem Weg.

Über diesen Weg von der Physik zur Metaphysik wollen wir nicht sprechen, zumal uns hier vieles als ein verfrühter Versuch erscheint; denn wer kann glauben, daß unser heutiges Weltbild in allem schon getreu ist?

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten in der Naturwissenschaftlichen Hauptgruppe der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden am 22. September 1936. Eine durch Einzeltatsachen und eingehende Belege erweiterte Fassung des Vortrags ist erschienen in Naturwiss. **24**, 721 [1936].

Haben wir nicht Fälle erlebt, daß der Versuch, eine Weltanschauung auf der schwankenden Basis einer sich entwickelnden Forschung zu begründen, zu geistigen Katastrophen führte, Materialismus, Energetik, Monismus!

Wir wissen, daß größte Naturforscher aller Zeiten Menschen tiefster Frömmigkeit waren, und bekennen uns dazu, daß nur der zur Pflege und Lehre der Wissenschaft berufen ist, der auf dem Boden einer ethischen Weltanschauung steht; sie verleiht ihm die innere Festigkeit, die eiserne Strenge gegen sich selbst, die restlose Ehrlichkeit und Klarheit, enge Verbundenheit mit der Natur, ehrfurchtsvolle Bewunderung ihrer Größe und damit jene gefesselte Freiheit zum Forschen, die in den Worten eines Biographen Faradays zum Ausdruck kommt: „Wenn er sein Arbeitszimmer betrat, schloß er die Tür seiner Betrachtung zu.“ Als Motto unserer Ausführungen kann das Wort Robert Mayers dienen:

„Die ächte Wissenschaft begnügt sich mit positiver Erkenntnis und überläßt es willig den Poeten und Naturphilosophen, die Auflösung ewiger Rätsel mit Hilfe der Phantasie zu versuchen.“

Uns geht es heute um die Frage, wie der Naturforscher seine Erkenntnisse gewinnt. Nicht das Wesen des Experiments oder der Theorie, sondern ihre Aufgabe als Forschungsmittel wollen wir darstellen, aus konkreten Beispielen lernen, wie unseren großen Meistern die Vertiefung der Erkenntnisse gelang. So können wir die Bedeutung der Methoden aus ihren Leistungen erkennen. Eine solche Betrachtung gibt uns und unseren Schülern nachahmenswerte Beispiele oder Warnungen vor Irrmeinungen, sie soll auch — und das ist ein ganz besonders warnender Wunsch — die hier und da, von Zeit zu Zeit auftretenden Mißverständnisse, die in Entwicklungsschwangeren Zeiten leicht zu leidenschaftlichen Äußerungen führen, klären und auf das zurückbringen, was sie sind: nämlich Meinungsverschiedenheiten, die bei offener Aussprache und Achtung der ehrlichen wissenschaftlichen Denkweise des anderen stets die Quelle fortschreitender Erkenntnis waren und bleiben. Welcher Boden ist zu solchem Tun und Denken geeigneter als der der Natur, deren Größe uns in die Schranken weist!

An die Spitze einer kurzen Übersicht über bemerkenswerte Äußerungen, die man in den Werken großer Meister

der Physik findet, stelle ich Worte von *Maxwell* aus seiner Theorie der *Faradayschen* Experimente:

„Es wird, so hoffe ich, ersichtlich sein, daß ich nicht eine physikalische Theorie einer Wissenschaft aufzustellen suche, in welcher ich kaum ein einziges Experiment gemacht habe.“

„Ich will die Begriffe und Methoden *Faradays* verwenden und soviel als möglich alles vermeiden, das nicht zur direkten Illustration der Methoden *Faradays* oder der mathematischen Schlußfolgerung dient.“ Nur „wo es die Komplikation des Gegenstandes erfordert, werde ich mich der Bezeichnungsweise der höheren Mathematik bedienen.“

Und weiter: „Wenn der Mathematiker aus einem experimentell bewiesenen Gesetz andere Gesetze, welche der experimentellen Prüfung fähig sind, ableitet, so war er nur dem Physiker behilflich, seine Ideen zu ordnen.“

„Wenn es sich dann herausstellt, daß diese Gesetze, welche ursprünglich für eine gewisse Reihe von Erscheinungen gefunden worden sind, sich so verallgemeinern lassen, daß sie auch eine neue Klasse von Erscheinungen umfassen, so bieten diese mathematischen Beziehungen dem Physiker die Mittel zur Entdeckung physikalischer Beziehungen. In dieser Weise gelangt reine Spekulation zur Bedeutung für die Experimentalwissenschaft.“

Stellen wir diesen Betrachtungen des klassischen Theoretikers Aussprüche moderner Physiker gegenüber, daß „der Wert einer physikalischen Theorie nicht in ihrer mathematischen Einkleidung, sondern in ihrem sachlichen Verhältnis zur Erfahrung liegt“ (*Stark*), daß von einer Theorie — statt einer Hypothese — gesprochen werden darf, wenn sie „einen exakt nachprüfbar quantitativen Zusammenhang herstellt“ zwischen verschiedenen Naturkonstanten (*Lenard*), daß die Entwicklung der modernen Physik „Schritt für Schritt durch experimentelle Untersuchungen erzwungen wurde“ (*Heisenberg*) — so sehen wir, daß sich in den 80 Jahren die Einstellung erfolgreicher Forscher beider Richtungen zur Forschungsmethode nicht grundsätzlich geändert hat. Und wer anerkennt, daß die Entwicklung des naturwissenschaftlichen Weltbildes Fortschritte gemacht hat, kann auch den hierbei benützten Methoden eine innere Berechtigung nicht absprechen.

Es hing und wird immer abhängen von Persönlichkeit und Charakter des Forschers, von seiner Einstellung zu seiner Wissenschaft und zur Welt, welche Theorie ihn befriedigt, welche hypothetischen Gedankengänge er für erlaubt oder unzulässig hält, solange noch nicht die experimentelle Prüfung darüber entschieden hat: Die Frage, was wir von einer physikalischen Theorie überhaupt erwarten können, sei, sagt *Boltzmann*, weniger eine Frage der „Orthophysik“ als der „Metaphysik“.

Auch im Wechsel der Generationen macht sich ein Wechsel in der Stellungnahme zu diesen Fragen bemerkbar; der durch gute und schlechte Erfahrungen geschärften Vorsicht des Alters wird immer die Unvoreingenommenheit der Jugend gegenüberstehen; der Verteidigung der „Regeln und Tabulatur“ gegen der Jugend Kühnheit sollte man mit der Menschenweisheit *Hans Sachsen* zusehen:

Nur mit der Melodei  
Seid Ihr ein wenig frei,  
Doch sag ich nicht, daß dies ein Fehler sei,  
Nur ist's nicht leicht zu behalten  
Und das ärgert unsre Alten.“

Und schließlich wollen wir eines nicht vergessen: Immer mußten wir uns mit einem Teilerfolg begnügen, noch auf keinem Gebiet der Naturwissenschaft entstand

eine Theorie, die nicht durch eine folgende als zu eng gefaßt sich erwies, und doch hat jede den Zweck als Sprosse einer Leiter erfüllt. Wer ehrlich naturwissenschaftlich denkt, muß sagen, daß eine Theorie, die nicht schon den Keim der nächsten in sich trägt, unfruchtbar ist, und daß es geradezu gefährlich ist, eine Anschauung für endgültig zu halten, weil sich zurzeit kein Widerspruch zu ihr zeigt. Wer nicht so denkt, leugnet den Fortschritt.

Und nun wollen wir die Entwicklung einiger Gebiete vor unserem Geiste vorüberziehen lassen. Wir werden dann sehen, daß es nicht zwei Methoden gibt, die experimentelle und die theoretische, sondern nur eine einzige, eben die exaktwissenschaftliche Methode, die in einer inneren Vereinigung beider besteht, welche nie vergessen läßt, daß sie die Naturerkenntnis fördern soll.

### Röntgenstrahlen und Kathodenstrahlen, Atomistische Forschung bis zur Wellenmechanik.

Die nächstliegende Frage bei der Betrachtung einer Entwicklung ist die nach ihrem Ausgangspunkt. Meist können wir sie aber gar nicht so ohne weiteres beantworten: Denn ein eigentlicher Ausgangspunkt wird nur ganz selten überhaupt vorhanden sein, und in anderen Fällen hängt es stark von der subjektiven Bewertung einzelner Umstände ab, welcher Versuch oder welche Überlegung als endgültig maßgebend für die Entwicklung angesehen wird. Das Aufleuchten des Fluoreszenzschildes vor *Röntgens* Röhre ist ein solcher Ausgangspunkt: Eine Beobachtung, die ohne gedankliche Vorbereitung gemacht wurde. Ganz anders — um auch hier ein Beispiel der neueren Zeit zu wählen — der Nachweis der Interferenz und damit der Wellennatur der Röntgenstrahlen. 16 Jahre standen sich Korpuskulartheorie und Wellentheorie ohne entscheidendes Experiment gegenüber, bis *Laue*, auf den Vorstellungen mineralogischer Theoretiker über das Raumgitter der Kristalle fußend, den entscheidenden Interferenzversuch vorschlug.

Man sieht nachträglich, ein wie kleiner Schritt nur fehlte, jene berühmte Kombinationsidee zu versuchen, die viele hätten haben können, die aber nur einer hatte und gebrauchte: Die Beugung der Röntgenstrahlen im Raumgitter des Kristalls. Die „Voraussage“ der *Laueschen* Hypothese war: Wenn die Theorie der Punktgitter richtig ist und wenn die Röntgenstrahlen Wellen sind, so muß nach ihrem Durchgang durch Kristalle eine Interferenzerscheinung auftreten. Der Versuch von *Friedrich u. Knipping* bewies es.

*Bragg* begründete mit anderer Fassung der Kristalltheorie die Röntgenspektroskopie, deren erster unvergänglicher Erfolg *Moseleys* experimentelle Aufklärung des Wesens des periodischen Systems der Elemente war, und die dann in engster Zusammenarbeit mit der Theorie das Hilfsmittel zur Aufklärung des inneren Baues der Atome wurde.

Diese Kombination zweier Disziplinen — der Physik und der Mineralogie — hatte eigenartige Folgen: Die Mineralogie im weiteren Sinne verlor ihre Selbständigkeit, sie gab sich als Hilfsmittel der Physik, welche sich durch die Aufklärung des mineralogischen Problems der Struktur der Kristalle revanchierte; wir werden an einer anderen Stelle nochmals auf diese neuartige, in den Tiefen der Erkenntnis, nicht in der Oberfläche der Kenntnisse wurzelnden „Encyclopädie“ zurückkommen.

Dieser Entwicklung steht die „Urzeugung“ gegenüber, welcher erst eine — oft späte — Entwicklung folgen muß, und damit kommen wir nochmals zur Entdeckung der Röntgenstrahlen zurück, denn dies ist eine „Urzeugung“ gewesen: Als solche stand sie plötzlich neu und unverbunden mit der Physik da. Man bewundert noch heute

die geistige und experimentelle Leistung *Röntgens* bei der Erforschung der Eigenschaften der so neuartigen Erscheinung — aber daß die Aufklärung ihrer Natur so lange dauerte, heißt nichts anderes, als daß diese Strahlung für die Entwicklung der Physik jahrelang ohne Einfluß blieb.

In dieser Hinsicht bilden übrigens die Röntgenstrahlen keine Ausnahme in der Geschichte der Physik. Man findet gelegentlich das Wort, daß die wissenschaftliche Arbeit eines Gelehrten unbeachtet blieb, weil er seiner Zeit vorausgesehen war. Ich glaube, daß man immer beweisen kann, daß es sich hierbei um fundamentale experimentelle Entdeckungen handelt zu einer Zeit, da die theoretische Durchdringung noch zurück war. Hierin liegt die tiefe Tragik der Pionierarbeit; eine Einzeltasche kann eine neue Entwicklung anbahnen oder eine Entwicklung völlig umlenken, sie bedeutet aber nur wenig, solange sie nicht in den Kreis anderer eingeordnet und damit diesen gesetzlich verbunden werden kann: Vielleicht zeigt dieser Sachverhalt am klarsten die Erfordernisse, welche Naturerkenntnis verlangt. Nicht anders ist es übrigens bei einer technischen Erfindung! Auch hier muß der Rahmen da sein, in den sie hineinpaßt.

Ein zweites Beispiel sind die *Hittorf'schen Kathodenstrahlen*. Aus zahlreichen Versuchen isoliert er aus den verwickelten Erscheinungen der Glimmentladung eine, die ausgezeichnete Eigenschaften hatte, und kommt zu der in viel späterer Forschung sich bewährenden, erst 1897 von *W. Wien u. Lenard* bewiesenen Schlußfolgerung: Die Stromleitung im Geißlerrohr beruht auf zwei verschiedenartigen Vorgängen: einer materiellen Ionenleitung und dem Kathodenstrahl<sup>2)</sup>), der sich „wie ein unendlich dünner, gradliniger, gewichtsloser, steifer Stromfaden verhält.“ Mit tiefer Einfühlung schließt *Hittorf*: „Täusche ich mich nicht, so sind diese Verhältnisse äußerst günstig, um die moderne Physik von ihren letzten Imponderabilien, den elektrischen, zu befreien.“ Daß *Hittorf* der experimentelle Beweis für seine Hypothese nicht glückte, lag daran, daß es ihm nicht gelang, den Kathodenstrahl von den anderen Vorgängen in der Entladungsöhre abzutrennen. Daß seine theoretische Hypothese über den „Gewichtslosen Stromfaden“ so gar keine Würdigung fand, liegt aber wohl daran, daß eine solche Denkweise der damaligen Physik völlig fremd war und daher als Phantasie wirken mußte. Man vergißt oft das, was *Maxwell* einmal von einer ihm unverständlichen Idee *Faradays* sagte: „Eine Vermutung eines mit der Natur so vertrauten Gelehrten mag unter Umständen bedeutungsvoller sein, als das durch Experimentaluntersuchungen bestbegründete empirische Gesetz.“

Die Einordnung der Kathodenstrahlen beginnt erst 25 Jahre nach ihrer Entdeckung mit *Lenards* Begründung der elektrodynamischen Atomforschung. Nicht von der experimentellen Verfolgung der *Hittorf'schen* oder einer anderen Vorstellung ging er aus, sondern er erdachte eine Forschungsmethode, die sich in der Folgezeit für die Entwicklung der inneratomaren Forschung so unendlich fruchtbar erwies. Es ist das Prinzip der quantitativen Beobachtung der Wechselwirkung zwischen einer zu erforschenden Energieform und der Materie, welche zu experimentell geleiteten und zuverlässigen Vorstellungen über beide führt. Mit ihm gelang es erst *Lenard*, dann *Rutherford*, Breschen in das Problem des Atombaus zu schlagen und zu den experimentellen Entdeckungen zu führen, welche die Physik und schließlich die Naturforschung in so neue Bahnen lenkten, daß sie auch neuartiges physikalisches Denken verlangten.

Wir haben hier einen Forschungsweg vor uns, der Schritt für Schritt aus quantitativ verfolgten experimen-

tellten Feststellungen besteht. Die Schnelligkeit der Entwicklung, die hier vorliegt, scheint mir auf verschiedenen Faktoren zu beruhen, von denen ich aber nur drei für ausschlaggebend halten möchte:

Erstens: Die Konzentration der Forschung auf das Problem „Atom“ unter Einführen von Begriffen, die den Boden der materiell mechanischen Auffassung verließen, dafür aber dem experimentell Erkennbaren entsprachen, als deren Anfang und Prototyp *Lenards* theoretischer Begriff der Dynamiden gelten kann.

Zweitens: Die quantitative Behandlung aller dieser Beobachtungen, so daß Verbindungen zwischen ihnen nicht nur vermutet, sondern sofort auf ihre objektive physikalische Bedeutung geprüft werden konnten.

Drittens: Die Kombination dieser atomistischen Forschung mit der sich gerade entwickelnden, aber auf ganz anderen physikalischen Fragestellungen aufgebauten atomistischen Strahlungstheorie.

Es ist heute wohl nicht mehr möglich zu sagen, wie weit sich diese drei Faktoren gegenseitig befriedeten. Ich möchte aber meinen — vor allem, wenn man *Boltzmanns* Vortrag auf der Naturforschertagung 1889 sich klarmacht — daß eins und drei so etwas wie eine neue „geistige Haltung“ lieferten, in welcher experimentelles und theoretisches Denken nicht mehr getrennte, sondern innerlich verbundene, von jeder Axiomatik befreite Wege gehen. So haben wir dieses Beispiel der Kathodenstrahlen nicht nur wegen der Wichtigkeit, die sein Gegenstand in unserer Naturerkenntnis einnimmt, gewählt, sondern weil wir in ihm den Anfang der modernen Forschungsrichtung sehen, in welcher die Forderung des Experiments nach Umgestaltung der theoretischen Denkweise und der Vorstellungsbilder als ausschlaggebend gilt.

Noch einmal griff die Kathodenstrahlforschung maßgeblich in die Entwicklung der Physik ein, wieder zwang sie zum Aufbau neuer Anschauungen über die Materie und schließlich zu der Entwicklung, in welcher die heutige Physik steht. Bei der Untersuchung der Reflexion von Elektronen an Metallspiegeln durch *Davission* und *Germer* wurde durch ein Mißgeschick die Apparatur zerstört, der Metallspiegel oxydiert. Nach Wiederherstellung der Anordnung und langem Ausglühen des Metalls zeigten sich vorher nie beobachtete Maxima und Minima der Reflexion. Sie trösteten sich nicht damit, daß sich „eben etwas geändert“ habe und bauten nicht gleich eine neue Apparatur, sondern untersuchten zunächst mit größter Sorgfalt den Grund für diese sonderbare Änderung. Schließlich konnten sie als sicheres Ergebnis mitteilen, daß sich Elektronen bei der Reflexion an den großen Kristallen, die durch das lange Ausglühen entstanden waren, wie Wellen verhalten. Die Maxima und Minima entsprechen durchaus den *Broglieschen* Interferenzerscheinungen an Kristallen. Für den Zusammenhang der beobachteten Wellenlänge mit den Daten des Versuchs fanden sie eine von *de Broglie* aufgestellte Formel als gültig:  $h/mv$ : Es ist die Grundgleichung der Wellenmechanik.

Wie steht es mit der Theorie von *de Broglie*? Diese ist ein rein gedankliches System der Materie. Sie bestand, als unabhängig von ihr Versuche zu einer analogen Folgerung führten; und die experimentell gefundenen und die theoretisch abgeleiteten Beziehungen zeigten sich als quantitativ übereinstimmend. Man sagt daher auch, „die Theorie habe die Wellennatur der Materie vorausgesagt“. Ich halte das für eine unglückliche Ausdrucksweise in zweifacher Beziehung. Zum ersten: Eine Voraussage aus einem ohne jede experimentelle Unterlage aufgestellten System kann nur eine Frage an die Natur sein, deren Beantwortung durch das Experiment ebensowohl mit ja wie mit nein erfolgen kann. Erkennen wir diesen Grundsatz nicht an, so

<sup>2)</sup>) *Hittorf* sagt „Glimmlichtstrahl“. Den Namen Kathodenstrahl prägte *Goldstein*.

haben wir das Wesen der exakten Wissenschaft nicht verstanden.

Zum zweiten: „Wellennatur der Materie“ ist jedoch bis heute — wenigstens kann ich es nicht anders verstehen — eine Formulierung, eine Zusammenfassung einer großen Zahl von Erscheinungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt von großer Fruchtbarkeit, welche aber ungeheuer große Rätsel enthält, deren Erblicken uns heilig ist, und gegen deren Profanierung als Schlagwort unter Vortäuschung einer Lösung des Materieproblems die Wissenschaft nicht scharf genug Stellung nehmen kann. Wir sind alle darüber im klaren, daß wir nicht wissen, wie sich die Wellenmechanik entwickeln wird, ja ob sich ihre Grundlagen überhaupt erhalten werden und ob und wann sie einer vielleicht noch allgemeineren „Äthertheorie“ weichen werden. Wie viele Quantentheorien haben wir in 25 Jahren erlebt! Aber wir dürfen auch nicht unterschätzen, daß in ungeahnter Weise alle diese Entwicklungsphasen zu einer fortschreitenden Vereinheitlichung der Denkweise geführt haben, die so wesentlich zur heutigen schnellen Entwicklung beitrug. Vielleicht ist es nötig, auch auf einen Schaden hinzuweisen, der hierdurch leicht entstehen kann. Die geistige Einstellung auf eine bestimmte Art des Denkens und Folgerns läßt gegen andere Möglichkeiten leicht blind werden und mag dazu verleiten, aus den Ergebnissen experimenteller Arbeiten das auszuwählen, was in einen bestimmten Rahmen — pro oder contra! — paßt. Deshalb darf das Urteil über ein Experiment nicht der Theorie überlassen sein; sein Gültigkeitsbereich — oder wie man gern sagt, seine „Richtigkeit“ und seine Bedeutung — kann nie nach theoretischen Gesichtspunkten, sondern nur nach seiner Ausführungsart beurteilt werden: Das Gewissen des Naturforschers muß wach bleiben, Forschung, nicht Handlangerdienste führen weiter.

Etwas hat die Theorie von *de Broglie*, wenn man so sagen will, „vorausgesagt“, nämlich eine zahlenmäßige Beziehung zwischen meßbaren Versuchsgrößen, wenn die Hypothese der Materiewellen richtig ist, auf welche der Experimentator durch Kombination kaum gekommen wäre. Ich möchte meinen, daß in dem zeitlichen Zusammentreffen der Entwicklung der vielseitigen Theorie der Wellenmechanik und der Entdeckung der Materiewellen einer jener glücklichen Zufälle liegt, dem die Naturforschung viel Förderung verdankt. Man möge einmal versuchen, sich auszudenken, was geschehen wäre, wenn — was durchaus im Bereich des Möglichen liegt — *Lenard* im Jahre 1894 bei seinen Versuchen, Kathodenstrahlen durch Materie zu schicken, die Interferenzfiguren gesehen hätte, die man heute mit der gleichen Anordnung in der Vorlesung zeigt. Eine Äthertheorie der Kathodenstrahlen, die damals viel erörtert wurde, wäre die Folge gewesen; ohne Kristallgittertheorie, und ohne Quantentheorie, ohne Kenntnis der Masse der Elektronen hätte sie unverbunden mit der übrigen Physik dagestanden als eine neue Y-Strahlung und sehr wohl vom erfolgreichen Forschungsweg ablenken können.

Als der wellenmechanischen Theorie durch die Versuche von *Davison* und *Germer* ein erstes physikalisches Berechtigungszeugnis ausgestellt war, wurde der experimentellen Forschung ein neues Betätigungsgebiet gewiesen: die Anwendung der Elektronenwellen zum neuen Angriff des Problems des Atoms, dem 30 Jahre vorher *Lenard* die Elektronenkörpuseln dienstbar gemacht hatte.

Die Theorie hat aber auch zu neuartigen Versuchen angeregt, von denen ich besonders die von *Stern* gefundene Beugung von Atomstrahlen an Kristallgittern nennen möchte. Zweifellos hätte man solche Versuche auch ohne die Theorie machen können. Aber — und das müssen wir einfach als Tatsache konstatieren: auch der ein-

gefressenste Experimentalphysiker wird sich mit doppeltem Eifer und Zähigkeit einem Versuch hingeben, dessen Ausführung wegen experimenteller Schwierigkeiten fast aussichtslos erscheint, wenn er weiß, daß er durch sein Experiment eine Entscheidung fällen kann: nicht die Entscheidung, ob eine Theorie richtig oder falsch ist, sondern ob ein groß und kühn angelegter Versuch zum Eindringen in die Natur auf richtigem oder falschem Wege vorgetragen wird, ob das Denken noch auf sicherer Grundlage der Naturforschung geblieben ist. Dieser theoretischen Anfeuerung, welche Kritik des Naturforschers und seinen Ehrgeiz bis zum äußersten reizt, verdankt die Physik vieles.

Auch auf anderen Gebieten als denen der Materiebeugung haben die Grundvorstellungen der Wellenmechanik fruchtbar gewirkt; ihnen ist es unmittelbar zu verdanken, daß man die Umwandlung der Atomkerne mit experimentellen Mitteln versuchte, die nach „klassischer“ Auffassung als unzureichend gelten mußten. Zu ihrem Erfolg gesellten sich die ohne theoretische Führung rein experimentell gemachten Entdeckungen des Positrons und des Neutrons, neuartige Kernumwandlungen und die rein experimentelle Erforschung des Neutrons: Unaufhörlich wurde die Theorie vor neue Tatsachen gestellt, und es nimmt nicht wunder, daß sie durch unerwartete Erfolge kühnster experimenteller Spekulationen zu gleich kühnen theoretischen Folgerungen verlockt wurde, deren letzte und vielleicht kühnste, die Proklamierung des „Neutrinos“, von *Fermi* stammt, dessen experimentelle und theoretische Tätigkeit zu unser aller Freude erst kürzlich durch Verleihung des Heidelberger Ehrendoktors eine so auserlesene deutsche Anerkennung fand.

Wir wissen nicht, wie sich diese Entwicklung einfall konsolidieren wird, noch weniger, was spätere Generationen als „anschaulich“ bezeichnen werden. Beurteilen können wir nur die Gegenwart, und hier sehen wir, daß der experimentellen Forschung noch nie eine so bedeutungsvolle und führende Aufgabe gestellt war wie heute, und daß sie diese nur nach den bewährten Prinzipien unserer großen Meister erfüllen kann durch strengstes Wahrheitsbedürfnis und sauberstes Arbeiten, durch offene Augen und weiten Blick auf alle nur möglichen Zusammenhänge. Und wem die Theorie zu selbstherrlich vorkommt, der soll sie in ihre Schranken weisen durch experimentelle Arbeit, deren Tochter sie ist und bleibt, solange exakte Wissenschaft ihr Ziel ist.

Aber wir dürfen — und das möchte ich hier mit starker Betonung sagen — eines nicht vergessen: in Augenblicken des Stillstandes wie in solchen starker, durch das Experiment erzwungener Änderungen im Weltbild — beides Gefahrenpunkte in jeder Entwicklung! — müssen wir unter Umständen gewohnte und gesichert erscheinende Grundauffassungen versuchsweise aufgeben, wenn das Festhalten an ihnen die Freiheit des Denkens behindern würde. Hier ist jede Kühnheit, jede Abstraktion erlaubt, solange man sich ihrer bewußt ist.

#### Die Strahlungsgesetze von Kirchhoff bis zu Planck.

Als nächstes Beispiel wählen wir die Entwicklung der Strahlungsgesetze, deren Kombination mit der inneratomistischen Forschung eine so fruchtbare Mischung ergab. Zu Anfang und zu Ende steht die Erscheinung der Linienspektren, jener elementaren Äußerung der Atome; Ausgangspunkt sind eine quantitative Beobachtung und ein Experiment. *Fraunhofer* stellte fest, daß zwei starke dunkle Linien im Sonnenspektrum die gleiche Lage im Spektrum haben wie zwei helle (gelbe) Linien der Kochsalzflamme. *Kirchhoff* entdeckte im Laboratoriumsver-

such, daß im kontinuierlichen Spektrum eines hellglühenden Körpers zwei dunkle Linien im Gelb auftraten, wenn dessen Licht vor dem Spektalapparat durch eine mit Kochsalz gelb gefärbte Flamme hindurchging.

Hieran schlossen sich zunächst zwei Folgerungen: Die Spektalanalyse von *Bunsen* und *Kirchhoff* zur Erkennung kleinsten Mengen von Elementen und die spektrale Analyse der Himmelskörper, der Beginn der experimentellen Astrophysik. Allerdings wurden beide für die Naturforschung erst in vollem Maße fruchtbar, nachdem die Spektralforschung mit der Theorie des Atombaus verbunden war. Aus *Kirchhoffs* Absorptionsversuch wurde *Kirchhoffs* Strahlungsgesetz über das Verhältnis von Emission und Absorption eines Temperaturstrahlers und die Begründung des Begriffes der Hohlraumstrahlung: Ein spezielles Experiment wird rein theoretisch zu einem generell gültigen Gesetz ausgebaut durch idealisierende, experimentell denkbare Annahmen und im Vertrauen auf die allgemeine Gültigkeit der Grundsätze der Thermodynamik auch für die Strahlungsenergie. Dies ist die Kennzeichnung dieser Theorie. Jener theoretische Begriff der Hohlraumstrahlung des „vollkommen schwarzen Körpers“ wurde grundlegend für die ganze Entwicklung der Strahlungsforschung. Man versteht darunter die Strahlung, welche im Innern eines allseitig geschlossenen Hohlraumes herrscht; sie ist nur von der Temperatur der Wände, nicht aber von irgendeiner materiellen Eigenschaft derselben abhängig. Macht man — nach *Boltzmann* — in die Wand des Hohlraumes ein kleines Loch, so hat man den „schwarzen Körper“, dessen „schwarze Strahlen“ nur von der Temperatur abhängen. Man hat an diesen Wortbildungen öfters Anstoß genommen. Wenn man aber die zahlreichen naturphilosophischen Abhandlungen über das Schwarze — von den Arabern über Goethe zur Neuzeit — ansieht, so kann man der Physik keinen Vorwurf machen, wenn sie dem offensichtlich recht vielseitigen Begriff „schwarz“ einen sehr konkreten physikalischen Inhalt gibt. Warum soll der Pfarrer von der schwarzen Seele, der Physiker aber nicht vom schwarzen Körper sprechen dürfen!

Ohne die Klarheit des *Kirchhoffschen* Begriffes der schwarzen Strahlung wäre die Strahlungsforschung nie auf einen grünen Zweig gekommen, denn er ist der rote Faden in der folgenden Entwicklung der Theorie und des Experiments. Der schwarze Körper, der Hohlraum mit dem Loch, ist ein geradezu idealer Fall der experimentellen Verwirklichung einer vollkommenen Abstraktion, eines theoretischen Begriffes; die quantitative Messung seiner Strahlung mußte somit unmittelbar zum physikalischen Gesetz führen.

Doch blieb die Entwicklung zunächst bei der Theorie. *Boltzmann* gelangte durch Kombination allgemeiner thermodynamischer Prinzipien mit der elektromagnetischen Strahlungstheorie von *Maxwell* zu dem einfachen Gesetz der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers: sie ist proportional der vierten Potenz der Temperatur. Schon einige Jahre vorher hatte *Stefan* aus Messungen anderer durch Probieren diese Formel abgeleitet; er hatte, wie wir heute wissen, hierbei großes Glück, denn weder die Temperaturskala noch die Bedingungen der Strahlungsmessung waren für die Prüfung dieser Beziehung geeignet, es hoben sich eben die verschiedenen Fehler gerade auf.

So einfach uns heute die *Boltzmannsche* Ableitung erscheint — offenbar war er sich zuerst sogar wenig klar über ihre Richtigkeit, denn er sagt, daß er, obwohl seine Ansicht noch nicht endgültig ist, doch einige Überlegungen mitteilen möchte, um andere zu weiterer Verfolgung dieser Gedanken anzuregen. Ich möchte nachdrücklich auf diesen Satz hinweisen; es scheint mir oft bei der Beurteilung von

Veröffentlichungen vergessen zu werden, daß diese nicht nur eigene Erkenntnis verbreiten, sondern auch die Mitarbeit anderer Fachgenossen veranlassen sollen. Wenn man seine Ansicht so gut überlegt hat wie man kann, so soll man auch den Mut zur Mitteilung haben. „Ich denke“, sagt *Maxwell* einmal, „daß ein fundamentales Problem nach allen Seiten durchforscht und nachgeprüft werden muß, so daß so viel Menschen als nur möglich in den Stand gesetzt werden, der Beweisführung zu folgen.“ Zu Zeiten schnellen Fortschreitens der Entwicklung bedingt diese öffentliche Aussprache eine starke Zunahme der sogenannten theoretischen Publikationen, worüber geteilte Meinungen herrschen. Ich kann in der Vorlegung schwieriger Probleme — wenn sie nur klar ersichtlich sind — in der Öffentlichkeit keinen Nachteil erblicken, sicher aber einen Vorteil gegenüber einer allzu privaten Diskussion, aus welcher dann leicht Publikationen hervorgehen, in welchen man die Entwicklung der physikalischen Gedanken nicht mehr verfolgen kann. Die unausbleibliche Folge wird sein, daß in Jahren eine philologische Physik mit textkritischer Betrachtung entsteht, was der Autor wohl meinte.

Auch scheint mir sonst das nicht wieder erlangbar, daß weitere Kreise der Physiker an den Gedankengängen spezieller Entwicklungen wenigstens passiv teilhaben können. Grundbedingung hierfür ist neben einer strengen wissenschaftlichen Erziehung das ernste Bestreben nicht, eine Theorie aufzustellen, sondern Naturerkenntnis zu fördern. Im Schreibtisch sollte *Maxwells* Wort eingegraben sein: „Es wird — hoffe ich — ersichtlich sein, daß ich nicht eine physikalische Theorie einer Wissenschaft aufzustellen suche, in welcher ich kaum ein einziges Experiment gemacht habe!“ Nicht hemmen soll das die Phantasie, sondern zügeln.

Experimentell bewiesen wurde das *Stefan-Boltzmannsche* Gesetz erst viele Jahre später, als seine Richtigkeit schon allgemein vorausgesetzt wurde; und seine eine Grundlage, der *Maxwellsche* Strahlungsdruck, wurde sogar erst vor einigen Jahren quantitativ sichergestellt.

Ende der 80er Jahre beginnt die Erforschung der „*Kirchhoffschen* Funktion“: *Langleys* Messungen und *Webers* Theorie über die Energieverteilung der Wärmestrahlung im Spektrum stimmen miteinander überein, bis *Paschen* zeigte, daß *Langleys* Messungen unmöglich exakt sein können, da die Wellenlängenfestlegung falsch war, Übereinstimmung von Theorie und Experiment braucht also kein Beweis für die Richtigkeit beider zu sein!

Die von *Kirchhoff* begonnene, von *Bartoli* und *Boltzmann* fortgesetzte und dann von *Wien* und *Planck* neu belebte theoretische Behandlung des Strahlungsproblems zeigt immer mehr seine Bedeutung für die Beantwortung grundsätzlicher Fragen. Es handelt sich nicht mehr um das Strahlungsgesetz selbst, sondern um die Aufklärung des Strahlungsvorganges. Auch die gleich zu Anfang von *Wien* und *Lummer* betonte beleuchtungstechnische Wichtigkeit tritt hervor. Daher wurden die experimentellen Messungen verfeinert zu Präzisionsmessungen, bis schließlich aus *Lummer-Pringsheims* Versuchen klar das Versagen der Theorien hervorging. *Planck* gelang zunächst die Aufstellung einer mit den Experimenten übereinstimmenden Strahlungsformel. Nicht mit Interpolationsversuchen wie andere, sondern nach einer bestimmten physikalischen Idee ging er vor. Es ist nicht häufig, daß ein Autor einen so tiefen Einblick in seine Entwicklungsarbeit erlaubt, wie *Planck* es tut. Er gibt hiermit ein Lehrbeispiel für die Entwicklung einer physikalischen Theorie, die sich eigentlich gar nicht von der Entwicklung eines Experimentes unterscheidet: nicht sinnloses Kombinieren, sondern sinnvolles Probieren unter einem leitenden physikalischen Gesichtspunkt ist exakte Wissenschaft. Gerade auf diese Gleichheit

des experimentellen und theoretischen physikalischen Arbeitens weise ich hier besonders hin: jeder, der ein Experiment entwickelt, hat schon so gearbeitet, daß er — mit Plancks Worten — in Verfolgung eines Gedankens alle möglichen Kombinationen probierte, bis ihm schließlich ein Versuchsergebnis durch seine Einfachheit auffiel.

Mit Plancks Formel fand die grundsätzliche Strahlungsforschung ihr Ende. Aber Planck hat sich nicht damit begnügt, eine Formel zu finden für die Strahlung des schwarzen Körpers: wie er beim Suchen nach ihr sich physikalisch und nicht phänomenologisch führen ließ, so suchte er seiner Formel auch einen physikalischen Sinn zu geben. Hiermit geht die Strahlungsforschung über in die allgemeine Theorie der Strahlung, folgend dem großen Zug in der physikalischen Entwicklung zur Atomistik. Den allgemeinen Weg hatte besonders Boltzmann gewiesen, Planck betritt ihn mit einer neuartigen Idee: Wie die Materie auf die Atome, so soll die Strahlungsenergie auf die Oscillatoren atomistisch verteilt sein.

So entstand mit Beginn des Jahrhunderts die Quantenvorstellung als eine jede mechanische und elektromagnetische Analogie entbehrende und daher „unanschauliche“ Hypothese. Welche Umstände waren es, die ihr nachher gerade bei den Experimentalphysikern eine so begeisterte Aufnahme sicherten? Sehr klar hat dies J. Stark ausgesprochen: „Und wir müssen dem Planckschen Elementar gesetz Dank wissen, daß es uns für die Ordnung bekannter und die Auffindung neuer Tatsachen so wertvolle Dienste leistet.“

Das strenge Verfolgen dieser kühnen physikalischen Idee, welche die Strahlungsvorgänge in die Atomistik einordnete, zeitigte diese Erfolge. Nicht in der Formel für die Strahlung des schwarzen Körpers, sondern in der Entwicklung, die ihr physikalischer Inhalt auslöste, sehen wir die Bedeutung dieser Theorie. Es muß für den Nichtphysiker immer wieder betont werden, daß die Quantentheorie voll von Rätseln ist, und dennoch ist, wie Lenard einmal bemerkte, „von einer Theorie zu reden — nicht mehr von einer Quantenhypothese —, berechtigt“, weil quantitative Messungen der Energie-Umsetzung in den Atomen zu ihr führen und weil der Zusammenhang zwischen Strahlungsgesetz, Elementarquant der Elektrizität und Lichtgeschwindigkeit (und damit aller atomaren Konstanten!) durch die Plancksche Konstante „exakt nachprüfbar“ ist. In der Tat, wo sich die Möglichkeit quantitativer Verfolgung von atomaren Energie-Umsätzen bot, führte die Messung zahlenmäßig zu diesen. Die Anregung und die Serien der Spektrallinien, das Röntgenspektrum, die Resonanzstrahlung, die Photochemie und der äußere und innere lichtelektrische Effekt, die spezifische Wärme, die Bandenspektren und innermolekularen Schwingungen, die Ionisierung der Atome und Moleküle — auf allen diesen Gebieten erwies sich der Plancksche Energieansatz braubar und fruchtbar.

Den Schlüßstein dieser Entwicklung bildet Bohrs Theorie des Atombaus und der Spektrallinien, welche die Ergebnisse der Kathodenstrahlforschung und der durch sie angebahnten Atombauforschung mit der Atomistik der Strahlung kombiniert. Hiermit kehrt die Strahlungsforschung zu dem Problem zurück, von welchem sie 55 Jahre vorher ausging.

### Ortho- und Parawasserstoff.

Eine der merkwürdigsten Entdeckungen der letzten Jahre ist die der beiden Wasserstoffmolekülmäßigkeiten, die man als Ortho- und Parawasserstoff bezeichnet. Sie bildet einerseits den Schlüßstein einer langen Entwicklung über die experimentelle Untersuchung und theoretische Deutung der spezifischen Wärme des Wasser-

stoffs, in welche theoretische Gesichtspunkte seit der Entwicklung der Quantentheorie wiederholt richtungweisend für das Experiment eingriffen; andererseits ist diese Existenz zweier Modifikationen des H<sub>2</sub> auf Grund eines theoretischen Prinzips vorausgesagt worden, welches auf ganz anderem Boden, nämlich dem der quantentheoretischen Erklärung der Serienspektren des Heliums und des Atombaus entstanden war.

Paschen und Runge hatten gefunden, daß das Spektrum des Heliums aus zwei ganz getrennten Spektrallinien systemen besteht und hieraus auf zwei Modifikationen des Heliumatoms geschlossen, welche sie Ortho- und Parahelium nannten. Viele Jahre später griff Paschen dieses Problem von neuem an; mußte es doch sehr sonderbar erscheinen, daß das einfachste Edelgas 2 Modifikationen haben sollte. Es gelang ihm zu zeigen, daß die eine Modifikation nur im elektrisch angeregten Heliumgas auftritt, also eine durch Elektronenstoß angeregte „metastabile“ Form des normalen (Para-) Heliums ist. Mannigfache Versuche zur Deutung (oder modellmäßigen Darstellung) dieses Befundes endigten in der Theorie, daß die beiden Modifikationen sich in der Stellung der magnetischen Achsen der beiden („rotierenden“) K-Elektronen des Heliums unterscheiden: Im Normalfall können sie nur antiparallel zueinander stehen, erst im angeregten Zustand, wenn das „Leuchtelektron“ eine andere Bahn eingenommen hat, ist auch die parallele Stellung (Orthomodifikation) möglich.

Mit der Entwicklung der experimentellen Forschung über das magnetische Moment des Atomkernes trat das gleiche Problem, wie für die Anordnung der zwei Elektronen im Heliumatom, für die Anordnung der zwei Protonenkerne im Wasserstoffmolekül auf, das in der Behandlung durch Heisenberg zu der Voraussage von zwei Wasserstoffmolekülen, des „symmetrischen“ und „antisymmetrischen“ Wasserstoffs führte.

Die andere Seite der Entwicklung beginnt mit Clausius, der mit molekulartheoretischen Anschauungen das alte Problem der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen behandelte und für das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen 5/3 fand, was den Messungen widersprach. Er folgerte, daß die atomistische Rechnung richtig sei, daß die Natur aber so einfache Moleküle, wie er sie angenommen hatte, nicht liefert, daß es wahrscheinlich sei, daß auch die einfachen Gase 2 Atome im Molekül enthalten. Maxwell erhielt mit anderer Rechnung für zweiatomige Moleküle 4/3, ebenfalls im Widerspruch zu dem Experiment und verwarf seine Theorie. Kundt und Warburg fanden für Hg-Dampf experimentell 5/3 — aber man glaubte oder beachtete den Wert nicht. Erst die Entdeckung der Edelgase lieferte weitere Gase, die sich so wie Quecksilberdampf verhielten, und Boltzmann zeigte, daß eine etwas andere Annahme über die Form der Moleküle, als Maxwell sie benutzte, den für die zwei atomigen Gase gefundenen Wert lieferte. Die Annahme über die Form oder den Bau der Moleküle ist für das Ergebnis der Rechnung wesentlich, weil sie die Größe der Energie, welche — außer für die Translationsbewegung — für die Rotationsenergie-Erhöhung benötigt wird, bestimmt. Dieses Problem hat klassisch Boltzmann ausführlich behandelt.

Die Behandlung der innermolekularen periodischen Bewegungen nach der Quantentheorie und damit das Eindringen der Quantentheorie in die Theorie der spezifischen Wärme verlangte eine genaue Kenntnis der spezifischen Wärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen. Eucken's Messungen stimmten aber entgegen der Erwartung mit keiner der versuchten theoretischen Ableitungen auf Grund des Quantenansatzes überein.

Die Entwicklung der Theorie der Bandenspektra brachte eine neue Möglichkeit zur Ermittlung des Trägheitsmomentes der Moleküle, welche Größe für die Rotationsenergie derselben ja ausschlaggebend ist. Erst 1926 gelang es *Hori*, die Wasserstoffmolekülspektren richtig zu analysieren und damit diese molekulare Größe zu bestimmen. Gleichzeitig ergaben sich im Experiment auffällige Periodizitäten in der Intensität der Banden. *Dennison* hatte die entscheidende Idee: Der für die Spektraluntersuchungen benutzte Wasserstoff besteht aus 2 Modifikationen im Verhältnis 1 : 3.

Hiermit ist der Zusammenhang mit der rein theoretischen Entwicklung des Problems erreicht: *Dennisons* H<sub>2</sub>-Modifikationen sind *Heisenbergs* antisymmetrischer und symmetrischer Wasserstoff, die Para- und Orthomodifikation, deren experimentelle Isolierung zuerst *Bonhoeffer* und *Harteck*, später *Eucken* und *Hiller*, auf verschiedenen Wegen gelang. Aus der sich jetzt anbahnenden experimentellen Entwicklung scheint mir eine Entdeckung von besonderer Bedeutung zu sein, die eine neuartige Verbindung von Physik und Chemie betrifft: die Umwandlung von Para- in Orthowasserstoff durch solche Ionen, welche ein magnetisches Moment haben: Hier sind magnetische Kräfte bestimmend für eine Isomerie-Umlagerung, welche selbst auf Änderung der Orientierung magnetischer Achsen beruht.

Ich habe dieses Gebiet hier behandelt, weil in ihm die theoretische Entwicklung in allen Phasen die ausschlaggebende Rolle spielte. Es ist ein Beispiel dafür, daß die heutige Theorie doch mehr enthält als spezielle Hypothesen. Die bisherigen Erfolge ermutigen dazu, auch komplizierte chemische Probleme damit zu behandeln. Ein erster Versuch ist in neuester Zeit von *O. Schmidt* gemacht worden, periodische Regelmäßigkeiten in dem Verhalten langer organischer Ketten so zu verstehen. Hier liegt ein Anfang vor, auch die bisher noch rein erfahrungsmäßige Chemie der großen Moleküle mit physikalischen Prinzipien zu durchdringen.

### Chemie.

Zu Beginn der modernen Naturforschung gingen Chemie und Physik Hand in Hand. Es war die Zeit, als die erste Aufgabe der exakten Wissenschaft zu lösen war: Die quantitative Erforschung der unserer Beobachtung unmittelbar zugänglichen Naturerscheinungen. Es war dies, von höherer Warte besehen, ein Rückschritt gegen die Alchemie, die in ihrer Ganzheitsbetrachtung dem einzelnen Ding wenig, dem inneren Zusammenhang aber um so größere Bedeutung zuschrieb. Der Mangel an objektiven Kenntnissen hatte aber der Phantasie zu freies Spiel erlaubt, so daß als Reaktion die materielle Kleinforschung kommen mußte.

Aber sobald nur die ersten chemischen Kenntnisse in den Grundgesetzen oder richtiger den Formeln der konstanten und der multiplen Proportionen zusammengefaßt waren, entwickelten sich die Versuche, diese einfachen Verhältnisse aus einer allgemeinen Anschauung über die Materie zu „verstehen“. Dieses Ziel war durch Experimente nicht zu erreichen. Abstraktionen unerhörter Weite sind die *Daltonsche Atomtheorie* und das *Avogadrosche Gesetz*.

Wohl die erste Anwendung grundsätzlicher physikalischer Überlegungen auf chemische Probleme stellt *Ampères* Ableitung der *Avogadroschen* Regeln dar. Er schreibt hierzu: „Welche theoretischen Gründe dieselbe auch stützen, so kann man sie doch nur als eine Hypothese betrachten; aber wenn sie beim Vergleich der sich notwendigerweise aus ihr ergebenden Schlüsse mit allen an der Erfahrung gewonnenen Ergebnissen übereinstimmt, wenn man aus

ihr Schlüsse zieht, die sich durch nachherige Untersuchungen bestätigt finden, so wird sie einen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangen, der sich dem nähert, was man in der Physik Gewißheit nennt.“

Auch *Avogadro* schließt seine Ableitung mit einer grundsätzlichen Bemerkung über das Ziel einer Theorie. Er sagt: „Beim Lesen dieser Abhandlung wird man wahrnehmen, daß viele Punkte unter unseren Ergebnissen und denen *Daltons* in Übereinstimmung sind, wiewohl wir von einem allgemeinen Prinzip ausgegangen sind, während *Dalton* sich nur nach vereinzelten Erwägungen gerichtet hat; die Übereinstimmung spricht zugunsten unserer Hypothese.“

Diese anlässlich der ersten tieferen Berührung zwischen Physik und Chemie ausgesprochenen Worte gelten heute noch für die Bedeutung und das Ziel von Theorien in der exakten Wissenschaft, und auch das war damals schon wie heute: vielen war diese Theorie viel zu weitgehend. Die Chemie ging auf in den stofflichen Problemen und entwickelte eine eigenartige Theorie, welche aber immerhin praktische Erfolge zeitigte von einem Ausmaß, wie sie keine andere wissenschaftliche Entwicklung aufweisen kann. Mit den Theorien der Valenz und der Bindung, die nichts anderes waren als Umschreibungen mittels grobsinnlicher Vorstellungen und Analogieschlüsse, konnte sich die Physik nicht befrieden, da ihnen die innere Verbundenheit mit allgemeinen Naturgesetzen fehlte. Ihre Bedeutung lag vorwiegend in einer Systematik, welche eine große Zahl von Einzelergebnissen grundsätzlich gleicher Art geordnet übersehen ließ. Erst in neuester Zeit ist hier der Zusammen schluß mit der Physik erreicht. Das durch die theoretische Physik geklärte Ortho-Parawasserstoffproblem ist nicht das einzige Beispiel. Die Möglichkeit, die homöopolare Bindung nach allgemeinen, in der Physik schon bewährten Grundsätzen zu verstehen, die Verwendung von Röntgen- und Elektronenwellen zur Ermittlung der physikalischen Struktur der Moleküle und die Photochemie: Dies alles scheinen uns Beispiele zu sein, welche nicht nur einen grundsätzlichen Fortschritt in der Richtung auf eine einheitliche Erfassung unserer Naturerkennisse anbahnen, sondern die auch der vielseitigen Verwertung der Chemie neues Blut zuführen.

Aber nicht nur fern der physikalischen Atomistik, sondern fern der Thermodynamik hatte sich die Chemie entwickelt und zweifellos nicht zu ihrem Nutzen.

Es ist unmöglich, die Fortschritte anzuführen, welche die chemische Wissenschaft diesen allgemeinen physikalischen Theorien verdankt. Nirgends kommen sie mehr zum Ausdruck als in der chemischen Industrie, die in weiten Zweigen durch sie auf eine völlig neue Basis gestellt wurde. An die Stelle des Mixens und Kochens sind theoretisch errechnete Verfahren getreten, die auf den der Thermodynamik eignen Begriffen von Druck und Temperatur beruhen. Und es ist kein Zufall, daß der Begründer des vielleicht am bekanntesten gewordenen technischen Verfahrens von *Haber-Bosch* vor diesen Arbeiten eine „Technische Elektrochemie auf theoretischer Grundlage“ und eine „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“ schrieb.

Hiermit sind wir, ohne es ursprünglich zu wollen, von dem Problem der Entwicklung der Naturwissenschaften auf das Gebiet der technischen Probleme gekommen.

### Theorie und Technik.

Die immer engere Verbindung von wissenschaftlicher Forschung und technischer Entwicklung macht das Problem der Bedeutung von Theorie und Hypothese auch zu einem Problem der technischen Entwicklungsbereitschaft, da nicht nur alt ausgearbeitete klassische Physik, sondern

auch modernste Forschungsgebiete technische Verwendung finden, deren wissenschaftliche Behandlung noch durchaus im Flusse ist, so daß von einer Durcharbeitung, geschweige denn einer theoretischen Fundierung nicht gesprochen werden kann.

Für die gesamte Elektrotechnik ist *Maxwells* Theorie mit allen ihren mathematischen Beziehungen und Folgerungen das tägliche Brot. Es ist die wunderbare Eigenart solcher mathematischen Formeln, daß man sie handhaben kann wie ein Werkzeug, dessen Herstellungsart unbekannt ist.

Diese Aussage betrifft solche Gebiete, die in sich physikalisch zu Ende entwickelt sind, aber keineswegs ausschließlich solche. Ich will nur an die Verwertung der Theorie der Gasentladungen in Lampen und Gleichrichtern, Röntgenröhren und Verstärkern erinnern, ohne daß diese Theorie bis heute selbst in wesentlichen Punkten als endgültig zu betrachten ist. Die Patentliteratur aus der Zeit der modernen Entwicklung der Gasentladungsphysik, die im Anschluß an die Quantentheorie einsetzte, zeigt die Bedeutung von Arbeitshypothesen, von allgemeinen und verallgemeinernden theoretischen Vorstellungen für die Technik. Nicht nur jede neue experimentelle Beobachtung, sondern auch jeden neuen theoretischen Gesichtspunkt sieht man aufgegriffen. Ein durch Beschäftigung mit wissenschaftlichen Hypothesen verfeinertes Gefühl für tiefere Zusammenhänge wird in der Lage sein, einer Patentanmeldung, die Neuland betritt, mit größerer Wahrscheinlichkeit den richtigen Umfang zu geben. Solche Gesichtspunkte können von erheblicher nationaler Bedeutung sein. Deshalb ist die Behandlung aller neuen Hypothesen im Unterricht ein nationales Erfordernis.

In noch einer Beziehung spielen theoretische Prinzipien eine ausschlaggebende Rolle, wenn sie nämlich die erreichbaren Grenzen für einen technischen Arbeitsgang festlegen.

Die Leistungen einer Dampfmaschine, eines Verbrennungsmotors sind thermodynamisch begrenzt; es ist nicht vernünftig, versuchen zu wollen, diese Grenzen zu überschreiten.

Wenn wir heute erklären, daß die Entwicklung der elektrischen Glühlampe grundsätzlich ihr Ende erreicht hat, da kein Metall höhere Temperaturen verträgt als der Wolframdraht und eine Verbesserung des Lichtes von Temperaturstrahlern hinsichtlich der Sonnenähnlichkeit und des Nutzeffektes nur durch Temperatursteigerung erzielt werden kann, so stützen wir uns hierbei auf die Gültigkeit der Strahlungsgesetze und halten deren Aussagen für so sicher, daß wir jeden Versuch für sinnlos halten, der sie nicht berücksichtigt.

Die neueste Entwicklung der Lichttechnik geht in der Richtung, die Strahlung angeregter Gase praktisch zu benutzen. Die Hauptstrahlung fast aller Gase liegt aber im Ultravioletten. Mit Hilfe der inneren molekularen Vorgänge, der Fluorescenz und Phosphorescenz gelingt es, die kurzwellige Strahlung in langwellige umzuwandeln. Die Quantentheorie lehrt aber, daß man keinen hohen Nutzeffekt erhalten kann, selbst wenn jedes ultraviolette Quant in ein sichtbares Lichtquant verwandelt wird: Die Ultraviolettquanten sind nämlich im umgekehrten Verhältnis der Wellenlänge größer als die sichtbaren, so daß jede Umwandlung einen beträchtlichen Energieverlust bedeutet. Niemand zweifelt daran, daß diese theoretisch begründete Grenze besteht.

### Schluß.

Wir sahen die durch vielfältige Wechselwirkung untrennbare Verbindung zwischen Theorie und Experiment zur

Lösung von naturwissenschaftlichen Problemen. Aber wir müssen zum Schluß noch einer anderen Bedeutung gedenken, welche die in unserer Zeit sich mehrenden Versuche haben, umfassende Hypothesen aufzustellen. Versuche, vom Verstehen einzelner Erscheinungen zum Verstehen allgemeiner Zusammenhänge zu kommen. Ein Versuch zu einer solchen Synthese verlangt Spekulationen: Wer nicht den Versuch macht, über die Mauer zu sehen, wird nie etwas erblicken; nur darf der Versuch nicht schon für eine Erkenntnis gehalten werden!

Die Heilkraft einer Quelle wird der Menschenfreundlichkeit einer Nymphe zugeschrieben. Dann tritt die materialistische Meinung auf, daß es ein Stoff, nicht ein Geist ist, der dem Wasser seine Wirkung verleiht. Es folgt die chemische Analyse, man ermittelt besondere Bestandteile. Man schließt als selbstverständlich, daß man dieses Heilwasser auch synthetisch herstellen kann; aber der Erfolg bleibt aus. Man erkennt, daß es nicht nur auf die chemische Bruttozusammensetzung ankommt, sondern auch auf die Verteilung der wirksamen Stoffe. Die erste Theorie war richtig, aber unvollständig. Dann das Problem der Heilwirkung: Zunächst wieder die empirische Ermittlung, welche Leiden beeinflußt werden und deren Analyse, dann die Frage nach den Vorgängen, welche durch die Bestandteile des Wassers im Körper ausgelöst werden, ob sie chemischer oder physikalischer Art sind, ob Reaktionen oder Zustandsänderungen, ob sie am Krankheitsherd angreifen, ob sie zu Änderungen der Zusammensetzung oder der Funktionen führen usw. usw.: Jede Frage enthält eine Arbeitshypothese, eine Spekulation und damit ein neues Forschungsgebiet. Aus der Quellennymphe ist eine Wissenschaft geworden mit zahlreichen Spezialdisziplinen, um die zur Verfolgung des Grundproblems erforderlichen Tatsachen und Kenntnisse zu liefern.

Vergleichen wir hiermit die Entwicklung eines wissenschaftlichen Problems. Die materielle Fassung des Atombegriffes und die *Proutsche* Hypothese, daß alle Atome aus gleichen Bestandteilen zusammengesetzt sind, erschienen den einen als Lösung des Problems der Materie, den anderen als reine Phantasiegebilde. Aber sie brachten die Forschung in Bewegung. Die Chemie und die kinetische Theorie der Materie benutzten die Atome noch als unteilbares Ganzes. Die Verschiedenartigkeit ihres Verhaltens wirft aber die Frage nach ihrem Bau auf. Man dringt ins Innere der Atome ein und zerspalten sie in elektrische und materielle Bestandteile, man analysiert die einen und die anderen, man findet oder folgert Zusammenhänge mit elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften, mit der Erregung von Licht und Strahlung. Neue Entdeckungen und theoretische Einordnungsversuche verlangen neue Kombinationen und Spekulationen, deren jede als neues Forschungsgebiet experimentell und gedanklich für sich weiterentwickelt werden muß, bis jede den Umfang der Kenntnisse und Erkenntnisse und den Grad von Sicherheit erreicht hat, der zur Erledigung der Ausgangsfrage erforderlich ist.

So muß die Spezialisierung wachsen. Je größer die Zahl der Einzelkenntnisse wird, um so wahrscheinlicher ist es, daß tiefere Gesichtspunkte sich zeigen.

So ist — so sonderbar es für den Außenstehenden auch klingen mag — die Ausdehnung der Forschung in die Breite und die durch die begrenzte menschliche Leistungsfähigkeit bedingte Verteilung der Forschung auf viele, das oft kritisierte, mit Einseitigkeit verwechselte Spezialistentum, innerlich verbunden mit einer unerhörten Konzentration auf ein bestimmtes Ziel: Die Synthese der exakten Wissenschaft.

Wer von außen her die Entwicklung der Naturwissenschaften betrachtet, mag glauben, die Fülle der Entdeckungen sei für unsere heutige Zeit das Charakteristikum. Wer aber in der Forschung steht, der weiß, daß diese gemehrten Kenntnisse weit weniger bedeuten als die vertieften Erkenntnisse, die zu der vor drei Jahrzehnten noch ungeahnten Synthese führten, die sich vollzogen hat und noch weiter vollzieht. Allein äußerlich: Die klassische Bindung von Physik und Mathematik tritt zurück gegenüber der inneren Vereinigung von Physik, Chemie, Astronomie, Mineralogie und schon einigen Bereichen der organischen Welt, der Biologie, und diese bezieht sich nicht nur auf die Versuchstechnik, sondern auf die Methoden, auf die Forschungsrichtung, auf die uns heute als letzte erscheinenden Probleme der Naturwissenschaft.

Es ist keinem von uns gegeben, begründet zu ahnen, wie spätere Jahrhunderte über unser Weltbild urteilen werden; aber eines ist sicher: Unsere Zeit wird ihnen erscheinen als Epoche einer ersten großen Synthese des Naturwissens auf exakt-wissenschaftlicher Grundlage. Die Aufteilung der Forschung auf zahllose Einzelgebiete wird beim Urteil über das Erreichte ebenso neben-sächlich erscheinen, wie wir beim Anblick der großen Dome nicht danach fragen, wer die Steine gestaltete und zusammenfügte, deren jeder einzelne doch einen Meister seines Faches verlangte.

Wir glauben uns nicht darin zu täuschen, daß diese Arbeit an der Synthese des Weltbildes deshalb heute fortschreitet, weil Experiment und Theorie einen brauchbaren Weg der Zusammenarbeit gefunden haben, und weil die Überzeugung sich Bahn gebrochen hat, daß die Naturwissenschaft letzten Endes nur durch Eindringen in die Natur und nicht durch bloßes Denken oder zielloses Experimentieren gefördert werden kann. Die Gefahr, die Theorie für das eigentlich Existierende zu halten, bestand und besteht. Selbst Boltzmann sagt, daß er „diese üblichen Folgen des Bannes der Theorie an sich selbst erfuhr“. Aber auch die umgekehrte Gefahr, dem den Sinnen unmittelbar Zugänglichen zuviel Gewicht zu geben, muß gebannt werden.

Das große Ziel, die Natur zu erforschen, soweit sie nur zugänglich ist, und dann die Bereiche der Zugänglichkeit Schritt für Schritt nach Breite und Tiefe zu erweitern, verlangt den Einsatz aller menschlichen Fähigkeiten, deren schlechteste die Phantasie nicht ist. Ihr die Zügel schießen zu lassen und sie durch das Experiment zu zügeln, der ewige „Konflikt der Denkkraft mit der Anschauung“, jene Auseinandersetzung zwischen Intuition und Empirie ist die Grundlage des forschenden Menschen, für welchen in übertragenem Sinne Kolbenheyers Wort vom deutschen Geist gilt: „Es ist kein Volk wie dieses, das keine Götter hat und ewig danach verlangt, den Gott zu schauen.“

[A. 126.]

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXXIII\*)

# Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Methode im Laboratorium

Von Dr. A. WINKEL und

Dr. G. PROSKE

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut  
für physikalische Chemie und  
Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Eingeg. 17. November 1936

Inhalt: I. Einführung. — II. Grundlagen der Methode. — III. Experimentelles.  
IV. Anwendungen. 1. Analyse anorganischer Verbindungen. 2. Analyse organischer  
Verbindungen. 3. Polarographie und Mikroanalyse. 4. Bedeutung polarographischer  
Maxima für die Analyse. 5. Reaktionskinetik. 6. Konstitutionsaufklärung. — Schrifttum

## I. Einführung.

Zu den dem Chemiker seit langem wohlbekannten elektro-chemischen Untersuchungsmethoden, der Potentiometrie und der Konduktometrie, ist vor einigen Jahren ein drittes Verfahren, die Polarographie, hinzugekommen. Es hat sich gezeigt, daß diese jüngste der elektrochemischen Untersuchungsmethoden geeignet ist, in jedes Laboratorium Eingang zu finden; denn die Anwendungsmöglichkeiten sind außerordentlich zahlreich und erstrecken sich auf die verschiedensten Gebiete der Chemie.

Da die polarographische Methode bei weitem noch nicht die Verbreitung gefunden hat, die ihr nach ihren Leistungen gewünscht werden muß, erschien es uns notwendig, diese Methode gerade einem Leserkreise, dessen Interessen die verschiedensten Gebiete der Chemie umfassen, näherzubringen.

Schon in früheren Jahren sind mehrere zusammenfassende Berichte über die Polarographie erschienen (1—5). Sie alle gehen jedoch kaum über die analytische Anwendbarkeit hinaus. Die Leistungsfähigkeit der polarographischen Methode in rein analytischer Hinsicht darf aber nicht überschätzt werden, während sie auf anderen Gebieten, die wir unten näher beschreiben werden, noch mit großem Nutzen weiter ausgebaut werden kann.

\*) Aufsatz XXXII dieser Reihe: Scheibe u. Rivas, „Eine neue Methode der quant. Emissionspektralanalyse, verwendbar auch als Mikromethode“, diese Ztschr. 49, 443 [1936].

## II. Grundlagen der Methode.

Die Polarographie, die von J. Heyrovsky als analytische Methode eingeführt wurde, beruht auf der außerordentlich hohen Polarisierbarkeit einer Quecksilbertropfelektrode. Legt man z. B. an eine Lösung von Zinksulfat in Wasser eine von 0 V an steigende Spannung, wobei man Quecksilber, das aus einer Capillare regelmäßig tropft, als Kathode, sowie eine größere ruhende Quecksilberschicht als Anode benutzt, so erhält man bis zu Spannungen von etwa 1 V praktisch gar keinen Stromdurchgang. Erst beim Erreichen eines bestimmten Spannungswertes steigt der Strom stark an, erreicht aber bald wieder einen konstanten Endwert. Das sich aus diesem Verhalten ergebende Stromspannungsdiagramm sieht also folgendermaßen aus:

Die Spannung, bei der der Stromanstieg beginnt, ist charakteristisch für den untersuchten Stoff. Wir bezeichnen sie als Depolarisationsspannung<sup>1)</sup>. Ihre Bedeutung für die qualitative Erkennung von Kationen und für Konstitutionsuntersuchungen wird weiter unten näher besprochen werden. Die Höhe der sog. polarographischen „Stufe“, d. h. der Abstand der beiden horizontalen Kurvenäste, ist bei den meisten Substanzen ein gutes Maß für die Konzentration des untersuchten Stoffes. Sie hängt aller-

<sup>1)</sup> Wir können uns der vielfach üblichen Bezeichnungsweise „Reduktionspotential“ für die Depolarisationsspannung nicht mehr anschließen, da unter dem Reduktionspotential etwas ganz anderes verstanden wird.