

Anmerkungen zu Einsteins Vortrag:  
*Über das Boltzmann'sche Prinzip und einige  
aus ihm zu ziehende Folgerungen\**  
am 2. November 1910

Norbert Straumann, Institut für Theoretische Physik,  
Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich

## 1 Einleitung

Liebe Kolleginnen und Kollegen,

Ich fühle mich sehr geehrt, zu dieser speziellen Veranstaltung beitragen zu dürfen.

Wie manche von Ihnen wissen, ist vor ein paar Jahren ein schönes handschriftliches Manuskript von Einstein aus dem Jahre 1910 aufgetaucht, als der umfangreiche Zangger-Nachlass endlich zugänglich wurde. Es handelt sich hier, wie Walter Hunziker und ich nach einem Hinweis von Robert Schulmann sofort vermuteten, um einen säuberlich aufgeschriebenen Vortrag, den Einstein während seiner Zeit als Professor an der Universität Zürich in der Physikalischen Gesellschaft gehalten hat. Tatsächlich zeigte eine Durchsicht des PGZ-Archivs durch Mario Walter, dass Einstein am 2. November 1910 hier in diesem Gebäude einen Vortrag mit fast demselben Titel hielt (siehe Abb.).<sup>1</sup> Die Überschrift des Manuskripts lautet: “*Über das Boltzmann'sche Prinzip und einige unmittelbar aus demselben fliessende Folgerungen*”. In seinem Referat entwickelt Einstein nach einigen allgemeinen Bemerkungen über Thermodynamik und Statistische Mechanik Beispiele seiner wichtigsten Einsichten, die er auf der Basis von Schwankungserscheinungen in den fünf vorangegangenen Jahren gewonnen hatte. Er diskutiert insbesondere die Brown'sche Bewegung, die Opaleszenz (optische Trübung) des Lichtes aufgrund von Dichteschwankungen sowie kurz die Implikationen über die “Struktur der Wärmestrahlung”.

---

\*Titel des angekündigten Vortrags von Einstein im Zunfthaus zur “Zimmerleuten”, am 2. November 1910. Das Manuskript wird, mit Fussnoten, in den “Collected Papers of Albert Einstein” (CPAE 13, Vol.3, 10a) erscheinen.

<sup>1</sup>Einstein trat die Professur an der Universität Zürich am 15. Oktober 1909 an. Bereits am 2. Dezember 1909 wurde er Mitglied der PGZ.

Zu dieser Veranstaltung existiert ein Protokoll, in welchem am Schluss folgendes steht: “*Der Vortrag gibt zu einer äusserst lebhaften Diskussion Veranlassung. An derselben beteiligen sich hauptsächlich Prof. Zermelo, Prof. Stodola, Prof. P. Weiss. Prof. Predig und Prof. A. Weber.*” Dazu folgende Anmerkung, die für unser Thema wesentlich ist. Ernst Zermelo ist der berühmte Mathematiker, der vorallem für die axiomatische Begründung der Mengenlehre bekannt ist.<sup>2</sup> In jungen Jahren war er Planck’s Assistent und hat 1896 einen kurzen, modern anmutenden Beweis des Poincaré’schen Wiederkehrrsatzes gegeben. Auf dessen Basis griff er mit jugendlicher Unverschämtheit Boltzmann an und wurde dabei von Planck unterstützt. Zu dieser Zeit war Planck ein scharfer Gegner von Boltzmanns statistischer Auffassung der Entropie und damit des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik. Er glaubte nicht an die “endlichen” Atome der kinetischen Gastheorie. Dazu schrieb er am 23. März 1897, also wenige Jahre vor seiner epochalen Entdeckung, an Leo Graetz:

*“In dem Hauptpunkt der Frage stehe ich auf Zermelo’s Seite, indem ich der Ansicht bin, dass es prinzipiell ganz aussichtslos ist, die Geschwindigkeit irreversibler Prozesse, z.B. der Reibung oder Wärmeleitung in Gasen, auf wirklich strengem Wege aus der gegenwärtigen Gastheorie abzuleiten. Denn da Boltzmann selber zugibt, dass sogar die Richtung, in der die Reibung und Wärmeleitung wirkt, nur aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zu folgern ist, so wäre völlig unverständlich, woher es denn kommt, dass unter allen Umständen auch die Grösse dieser Wirkungen einen ganz bestimmten Betrag darstellt.”*

Darin kommt ein totales Unverständnis von Boltzmanns Ideen zum Ausdruck<sup>3</sup>. In einem ersten längeren Teil seines Vortrags versucht Einstein den Zuhörern die Grundgedanken von Boltzmann nahe zu bringen. Diese beruhen bekanntlich darauf, dass zu einem makroskopischen Gleichgewichtszustand überwältigend viel mehr Mikrozustände gehören, als für einen relativ geordneten Zustand weit weg vom Gleichgewicht.

## 2 Einstein und die Statistische Mechanik

Bevor ich auf Einsteins Vortrag näher eingehe, sollte ich diesen etwas in seine vorangegangenen Forschungen einbetten. Schon vor seinem *Annus Mirabilis* hat

---

<sup>2</sup>Im Jahre 1904 formulierte er das Auswahlaxiom und bewies damit den Satz, dass jede Menge wohlgeordnet werden kann (Zermelo’scher Wohlordnungssatz). 1910 bekam Zermelo den Lehrstuhl für Mathematik an der Universität Zürich.

<sup>3</sup>Planck schloss sich bekanntlich erst im Dezember 1900 Boltzmanns Auffassungen an, als ihm schliesslich nichts anderes übrigblieb, seine Interpolationsformel für die Energiedichte der Schwarzen Strahlung theoretisch zu begründen.

Einstein wichtige Arbeiten über die molekulare Basis der Thermodynamik in den “*Annalen der Physik*” publiziert. In drei Abhandlungen entwickelte er unabhängig vom grossen Willard Gibbs die Grundlagen der Statistischen Mechanik. Man kann nur staunen, mit welcher Sicherheit der 23jährige diese prinzipiellen Probleme angeht. Besonders fruchtbar sollten später seine hier gewonnenen Einsichten in Natur und Grösse von *Schwankungserscheinungen* werden, ohne die insbesondere Einsteins revolutionärster Beitrag zur Physik – seine Lichtquantenhypothese – kaum denkbar wäre. Dabei erkannte Einstein die wichtige Rolle, welche die später nach Boltzmann benannte Konstante  $k$ , bzw. die damit verknüpfte Avogadro’sche Zahl  $N_A$  spielt. Als Einstein diese Arbeiten verfasste, war ihm das kurz davor erschienene epochale Werk “*Elementary Principles of Statistical Mechanics*” von Gibbs unbekannt. Wegen diesem sind die drei Arbeiten von Einstein nicht als Marksteine in die Physik eingegangen; sie spielten aber für ihn in den nächsten zwanzig Jahren wiederholt eine zentrale Rolle. Mit den ersten drei Arbeiten von 1905 war Einstein bereits im Besitz von drei unabhängigen Methoden zur Bestimmung der Avogadro-Zahl, und weitere sollten folgen.

Der eigentliche Kern von Einsteins Abhandlung zur Lichtquantenhypothese, seinem ersten Beitrag von 1905, besteht in einer statistisch-mechanischen Analyse der thermodynamischen Gleichgewichtsstrahlung (Schwarze Strahlung). Dabei konzentriert sich Einstein auf das Wien’sche Gebiet hoher Frequenzen und tiefer Temperaturen, denn er erkennt, dass die klassische Physik mit der empirischen spektralen Verteilung in diesem Bereich in krassem Widerspruch steht. Ein paar Jahre später hat Einstein diese statistisch mechanische Analyse noch mit der Berechnung der Energie- und Impulsschwankungen der Schwarzen Strahlung vertieft. An Hand der resultierenden berühmten Schwankungsformeln, mit zwei unterschiedlichen Beiträgen für das klassische, bzw. Wien’schen Regime, machte er nachdrücklich auf eine merkwürdige Doppelnatur der Strahlung aufmerksam. Ich erinnere kurz an eine der wegweisenden Schwankungsformeln, die Einstein in seiner Arbeit “Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems” aus dem Jahre 1909 herleitet. Dabei benutzt er seine allgemeine Energie-Schwankungsformel im kanonischen Ensemble, welche er in seiner dritten Arbeit über Statistische Mechanik erhalten hatte. Diese ergibt für die Varianz der Energie  $E_V$  der Strahlung im Volumen  $V$  im kleinen Frequenzintervall  $[\nu, \nu + \Delta\nu]$ , mit dem Mittelwert  $\langle E_V \rangle = \rho(T, \nu)V\Delta\nu$ ,  $\rho(T, \nu) =$  Energiedichte,

$$\langle (E_V - \langle E_V \rangle)^2 \rangle = kT^2 \frac{\partial \langle E_V \rangle}{\partial T} = kT^2 V \Delta\nu \frac{\partial \rho}{\partial T}. \quad (1)$$

Für die Planck-Verteilung liefert dies

$$\langle (E_V - \langle E_V \rangle)^2 \rangle = \left( h\nu\rho + \frac{c^3}{8\pi\nu^2}\rho^2 \right) V\Delta\nu. \quad (2)$$

Den zweiten Term rechts würde die Jeans-Formel ergeben und ist deshalb erwartungsgemäss ein Ausdruck für die Wellennatur des Lichtes. Einstein zeigt

durch eine Dimensionsbetrachtung (ohne statistische Mechanik), welche später durch H.A. Lorentz in quantitativer Weise ergänzt wurde, dass dieser Schwankungsanteil tatsächlich durch Interferenz der Lichtwellen mit annähernd gleichen Wellenvektoren (Schwebungen) zustande kommt. Hingegen ist der erste Term ein Ausdruck für die Teilchennatur der Strahlung.

Mit seinem Standpunkt zur Strahlungstheorie, den Einstein in seiner Salzburger Rede von 1909 besonders deutlich machte, war Einstein seiner Zeit weit voraus. Bei diesem ersten Auftritt vor einem grossen Kreis von Gelehrten wählte er für sein Referat den Titel *“Über die Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung”*. Bereits in den einleitenden Passagen sagt er prophetisch:

*“Deshalb ist es meine Meinung, dass die nächste Phase der Entwicklung der theoretischen Physik uns eine Theorie des Lichtes bringen wird, welche sich als eine Art Verschmelzung von Undulations- und Emissionstheorie des Lichtes auffassen lässt.”*

Wir wissen nun, dass es noch viele Jahre dauerte, bis dieses Ziel im Rahmen der (neuen) Quantentheorie, in erster Linie durch Jordan (1925) und Dirac (1927), erreicht wurde.

### **3 Das Boltzmann’sche Prinzip**

Den meisten Raum widmet Einstein in seinem Vortrag dem “Boltzmann’schen Prinzip”, welches bereits in seinen frühen statistisch mechanischen Arbeiten eine zentrale Rolle spielte. Auf diesem Prinzip begründete er auch seine Theorie der Schwankungserscheinungen (Einstein’sche Fluktuationstheorie).

#### **3.1 Allgemeine Betrachtungen**

Einstein beginnt mit grundsätzlichen Betrachtungen zum gesetzlichen Verhalten des Naturgeschehens und fragt: “Wie steht es nun nach unserem heutigen Wissen mit der vollständigen kausalen Verknüpfung des Geschehens?” Nach einigen Erläuterungen präzisiert er die Frage so: “Konstatieren wir die vollständige kausale Verknüpfung des Geschehens stets mit umso grösserer Annäherung, je genauer wir den Anfangszustand realisieren, und je genauer wir den zeitlichen Verlauf messend verfolgen?”

Dazu sagt Einstein: “Der Standpunkt der Physiker dieser Frage gegenüber hat sich im Laufe des letzten Jahrhunderts erheblich geändert. Wenn wir von der Brown’schen Bewegung, den radioaktiven Schwankungen und einigen anderen Erscheinungen einstweilen absehen, die erst in den letzten Jahren in den Brennpunkt des wissenschaftlichen Interesses gerückt wurden, so kommen wir entschieden zu

dem Urteil, dass eine vollständige kausale Verknüpfung in dem zuletzt angegebenen Sinne nach der Erfahrung vorhanden sei. Trotzdem kamen die Physiker, und zwar speziell die Wärmetheoretiker dazu, die vollständige kausale Verknüpfung des Geschehens, genauer gesprochen des Geschehens soweit es Gegenstand der Beobachtung sein kann, in Abrede zu stellen.” Einstein schildert nun die Erfolge der kinetischen Theorie der Wärme und betont:

“Die durch die Erfahrung in so weitgehendem Masse gestützte kinetische Theorie ist aber nicht nur unvereinbar mit der Voraussetzung, dass das beobachtbare Geschehen vollständig kausal verknüpft sei. Die von Maxwell, Boltzmann und Gibbs ausgeführten Untersuchungen zeigen auch, dass beliebig grosse, der Beobachtung zugängliche Abweichungen von jenen Mittelwertgesetzen vorkommen müssen, wenn diese auch bei den meisten Systemen nach der Theorie so selten auftr[eten] , dass wir nicht dazu kommen, jene Abweichungen wirklich zu konstatieren.” Dies führt er am Beispiel der Wärmeleitung näher aus und fragt: “Zeigt diese Überlegung nicht, dass die kinetische Theorie der Wärme fallen gelassen werden muss?” (Wie ich eingangs ausgeführt habe, war das die Meinung von Max Planck bis kurz vor seiner grossen Entdeckung.) Dazu sagt Einstein:

“Diese Frage ist von Boltzmann beantwortet worden”, und er gibt nun eine längere Darstellung von Boltzmann’s Grundgedanken, die sich mit Abschnitt 1 seiner Arbeit über kritische Opaleszenz weitgehend deckt<sup>4</sup>. Dieser Teil von Einsteins Ausführungen endet mit der berühmten Formel auf Boltzmanns Grab, die den einfachen Zusammenhang der Entropie  $S$  eines Makrozustandes und dessen ‘Wahrscheinlichkeit’  $W$  gibt:

“Überlässt man ein System in einem vom thermodynamischen Gleichgewicht erheblich verschiedenen Zustande sich selbst, so nimmt es successive Zustände von grösserem  $W$  an. Diese Eigenschaft hat die Zustandswahrscheinlichkeit  $W$  mit der Entropie gemeinsam, und es hat Boltzmann gefunden, dass zwischen  $W$  und  $S$  die Beziehung

$$S = k \log W \tag{3}$$

besteht, wobei  $k$  eine universelle, d.h. von der Wahl des Systems unabhängige Konstante bedeutet.”

### 3.2 Von $W$ nach $S$

Unmittelbar daran anschliessend sagt Einstein: “Die Boltzmann’sche Gleichung kann in zwei verschiedenen Weisen angewendet werden. Es kann erstens ein mehr oder weniger vollständiges molekular-theoretisches Bild vorliegen, auf Grund dessen man die Wahrscheinlichkeit  $W$  berechnen kann. Die Boltzmann’sche Gleichung liefert dann die Entropie  $S$ . So wurde Boltzmann’s Gleichung meistens

---

<sup>4</sup>Für eine zeitgenössische Darstellung verweise ich auf: J.L. Lebowitz, *Boltzmann’s Entropy and Time’s Arrow*, *Physics Today*, September 1993. S.32. Siehe auch die anschliessende Kontroverse im *Physics Today*.

angewendet.

**Beispiel.** In einem Volumen  $V_0$  seien  $N_A$  Moleküle, d.h. ein Grammmolekül, gewisser Art vorhanden. Das Volumen sei gross im Vergleich zum Eigenvolumen der  $N_A$  Moleküle, und die ausser den  $N_A$  Molekülen vorhandene Materie – falls solche vorhanden ist – über  $V_0$  gleichmässig verteilt, derart, dass für jedes der  $N_A$  Moleküle die verschiedenen Punkte von  $V_0$  gleichwertig sind. Es ist dies ein unvollständiger Ausdruck des Bildes, welches wir uns von einem idealen Gase oder von einer verdünnten Lösung machen. Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit  $W$  dafür, dass sich alle  $N_A$  Moleküle in einem zufällig herausgegriffenen Teilvolumen  $V$  des Volumens  $V_0$  befinden?

Eine einfache Überlegung ergibt

$$W = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{N_A}. \quad (4)$$

Hieraus finden wir mit Benutzung der Boltzmann'schen Gleichung

$$S = kN_A \log\left(\frac{V}{V_0}\right) = kN_A \log V + \text{konst}, \quad (5)$$

wobei die Konstante "konst" wohl von der Temperatur, nicht aber vom Volumen abhängen kann."

**Anmerkung.** Zur Erinnerung bemerke ich, dass für die klassische mikrokanonische Gesamtheit  $W$  für  $N$  Teilchen in einem Kasten mit dem Volumen  $V$  durch das folgende Phasenraumintegral gegeben ist:

$$W = \frac{1}{N!} \int_{\sum_i \mathbf{p}_i^2/2m \leq E} \frac{d^{3N} \mathbf{p}}{h^{3N}} \int_{V^N} d^{3N} \mathbf{x}.$$

(Aus bekannten Gründen ist das Volumen des Phasenraumes durch  $h^{3N}$ ,  $h$  = Planck Konstante, zu dividieren. Dies hat natürlich keinen Einfluss auf die Zustandsgleichung.) Unter Benutzung der Stirling'schen Formel erhalten wir die Sackur-Tetrode-Formel

$$S(E, V) = Nk \log \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk \left[ \frac{5}{3} + \log \frac{4\pi m}{3h^2} \right]. \quad (6)$$

Löst man diese Gleichung nach  $E$  auf, so erhält man die innere Energie als Funktion der natürlichen Variablen  $S, V$ , und über  $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$  die erwartete Formel  $E = \frac{3}{2} NkT$ . Oben eingesetzt liefert dies die Entropie (5), mit einem expliziten Ausdruck für die  $T$ -abhängige "Konstante".

Ausgehend von (5) findet Einstein die ideale Zustandsgleichung (mit kleinen Änderungen meinerseits) folgendermassen: Aus der grundlegenden Beziehung  $dE = -pdV + TdS$  folgt die bekannte Formel  $T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p$ , also (da der erste Term rechts verschwindet)  $pV = NkT$ . Diese Zustandsgleichung erhält man auch über  $p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$  mit der aus (6) folgenden Funktion  $E(S, V)$ .

Einstein beschliesst diese einfachen Überlegungen mit: “Wir haben also die Gleichung der idealen Gase und des osmotischen Druckes erhalten. Dabei zeigt sich gleichzeitig, dass die universelle Konstante  $kN_A$  dieser Gleichung der Konstante  $R$  der Gasgleichung gleich ist.”

(Es ist instruktiv, diese einfache Betrachtung mit Abschnitt 2 von Einsteins Originalarbeit zur Brown’schen Bewegung zu vergleichen.)

## 4 Brown’sche Bewegung

Nun dreht Einstein die Beziehung (3) mit den folgenden Worten um (es folgt eine längere wörtliche Wiedergabe):

“Die Hauptbedeutung der Boltzmann’schen Gleichung liegt aber nach meiner Meinung *nicht* darin, dass man bei bekanntem molekularen Bilde mit ihrer Hilfe die Entropie berechnen kann. Die wichtigste Anwendungsweise besteht vielmehr darin, dass man aus der empirisch ermittelten Entropiefunktion  $S$  mit Hilfe von Boltzmanns Gleichung umgekehrt die statistische Wahrscheinlichkeit der einzelnen Zustände ermitteln kann. Man erhält so eine Möglichkeit, zu beurteilen, wieviel das Verhalten der Systeme abweicht von demjenigen Verhalten, welches die Thermodynamik fordert.

**Beispiel.** In einer Flüssigkeit suspendiertes Teilchen, das etwas schwerer ist als die von ihm verdrängte Flüssigkeit.

Ein solches Teilchen sollte nach der Thermodynamik auf den Boden des Gefässes sinken und dort bleiben. Nach Boltzmanns Gleichung aber wird jeder Höhe  $z$  über dem Boden eine Wahrscheinlichkeit  $W$  zukommen; das Teilchen wechselt seine Höhe ohne Aufhören in unregelmässiger Weise. Wir wollen  $S$  und daraus  $W$  bestimmen. Ist  $\mu$  die Masse des Teilchens,  $\mu_0$  diejenige der von ihm verdrängten Flüssigkeit, so muss man die Arbeit  $A = (\mu - \mu_0)gz$  aufwenden, um das Teilchen auf die Höhe  $z$  vom Boden zu heben. Damit hierbei die Energie des Systems konstant bleibe, muss man dem System die Wärmemenge  $Q = A$  entziehen, wobei die Entropie um  $Q/T = A/T$  abnimmt. Es ist also

$$S = \text{konst} - \frac{1}{T}(\mu - \mu_0)gz. \quad (7)$$

Aus der Boltzmann’schen Gleichung folgt, wenn man für  $k$  den Wert  $R/N_A$  einsetzt,

$$W = \text{konst} \cdot \exp\left[-\frac{N_A}{RT}(\mu - \mu_0)gz\right]. \quad (8)$$

Sind viele gleiche Teilchen statt eines einzigen in der Flüssigkeit vorhanden, so gibt die rechte Seite der Gleichung die Verteilungsdichte der Teilchen in Funktion der Tiefe an. Diese Beziehung hat Perrin geprüft und bestätigt gefunden.

Aus dieser Beziehung kann sehr leicht das Gesetz der Brown’schen Bewegung gefolgert werden. Es folgt nämlich aus ihr zunächst unmittelbar für die mittlere

Höhe eines Teilchens

$$\bar{z} = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{g(\mu - \mu_0)}. \quad (9)$$

Nun fällt das Teilchen aber wegen seiner grösseren Dichte nach dem Gesetz von Stokes in der Zeit  $\tau$  um  $D = \frac{g(\mu - \mu_0)}{6\pi\eta P}\tau$ , wenn  $\eta$  den Koeffizienten der Viskosität der Flüssigkeit und  $P$  den Radius des (kugelförmigen) Teilchens bedeutet. Ausserdem wird [es] aber in derselben Zeit  $\tau$  infolge der Unregelmässigkeit des molekularen Wärmevorganges eine Strecke  $\Delta$  nach oben oder unten verschoben, wobei positive und negative Werte von  $\Delta$  gleich oft vorkommen, also  $\overline{\Delta} = 0$  ist.

Ein Teilchen, das vor Ablauf der Zeit  $\tau$  in der Höhe  $z$  sich befindet, ist nach Ablauf von  $\tau$  in der Höhe  $z - D + \Delta = z'$ . Da das Verteilungsgesetz aller Teilchen von der Zeit nicht abhängen soll, muss der Mittelwert von  $z'^2$  gleich dem von  $z^2$  sein, also

$$\overline{(z - D + \Delta)^2} = \overline{z^2}, \quad (10)$$

oder [da] bei genügend kleinem  $\tau$   $D^2$  zu vernachlässigen und  $\overline{z\Delta} = \overline{D\Delta} = 0$  ist

$$\overline{\Delta^2} = 2\bar{z}D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{3\pi\eta P}\tau. \quad (11)$$

Dies ist das bekannte Gesetz der Brown'schen Bewegung, welches ebenfalls durch die Erfahrung bestätigt wurde. –

Das eben behandelte Beispiel von dem in der Flüssigkeit schwebenden Teilchen gibt eine treffende Veranschaulichung von Boltzmanns Auffassung der nicht umkehrbaren Vorgänge. Stellen wir uns nämlich ein suspendiertes Teilchen vor, das in einem so hohen Gefäss sich befindet, und so viel schwerer als die verdrängte Flüssigkeit ist, dass der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit  $W$  schon in geringer Höhe  $z$  über dem Gefässboden gegenüber dem Wert  $W_0$  für  $z = 0$  sehr klein ist, so wird sich das Teilchen sehr selten beträchtlich über den Boden erheben, wenn es einmal am Boden unten ist (thermodynamisches Gleichgewicht). Wenn wir das Teilchen auf eine beträchtliche Höhe  $z$  heben, so wird es offenbar mit grösster Wahrscheinlichkeit zurücksinken (nichtumkehrbarer Prozess) bis zum Boden, um dann in der Nähe desselben ebenso wie vorhin auf und ab zu tanzen. Wenn dies Zurücksinken nicht in der überwältigenden Zahl der Fälle stattfände, könnte eben eine Wahrscheinlichkeitsfunktion von dem angenommenen Charakter nicht zutreffen. –”

\*\*\*\*\*

Zur berühmten Formel (11) schrieb A. Pais in seinem Buch treffend:

*“Dieses Ergebnis ist jedesmal von neuem überraschend und kommt ganz unerwartet: einige kleine – aber im Vergleich zu Molekülen grosse – Kugeln, eine Stoppuhr und ein Mikroskop reichen aus, um Avogadro's Zahl zu bestimmen.”*



Im Jahre 1916 hat Einstein sehr wichtige Anwendungen der Brown'schen Bewegung in der Quantentheorie gemacht. Mit deren Hilfe gelang es ihm, das Teilchenbild der Strahlung zu vervollständigen.<sup>5</sup>

## 5 Kritische Opaleszenz

Einsteins Vortrag ist stark beeinflusst durch seine kurz zuvor fertig gestellte Arbeit: *“Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes”*. Diese ging bei den *“Annalen”* am 8. Oktober 1910 ein. Nach einleitenden Bemerkungen beginnt sie ebenfalls mit einem Abschnitt über das Boltzmann'sche Prinzip. Dieser sowie der daran anschliessende Paragraph mit dem Titel *“Über die Abweichungen von einem Zustande thermodynamischen Gleichgewichtes”*, haben grosse Ähnlichkeit mit manchen Ausführungen in seinem Referat. In der Originalarbeit gibt er eine längere klare Darstellung von Schwankungserscheinungen auf der Basis des Boltzmann'schen Prinzips, die er dann auf Dichteschwankungen in Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen anwendet. Dieser eröffnende Teil ist ein wichtiger Beitrag zur statistischen Thermodynamik, an den viele Forscher anknüpften. Das Wichtigste davon nimmt er auch in seinem Vortrag auf. Die Anwendungen auf die Opaleszenz und die Wärmestrahlung diskutiert Einstein im Referat allerdings nur kurz und schliesst diesen Teil mit der Bemerkung:

“Führt man die angedeutete Untersuchung durch, so erhält man das Resultat, dass die zeitlichen Schwankungen der Wärmestrahlung bei geringer Strahlungsintensität und grosser Frequenz weit grösser sind, als nach unserer heutigen Theorie zu erwarten wäre.”

### Ergänzende Bemerkungen

Ein Brief von Einstein an Jakob Laub vom 27. August 1910 enthält den Passus:

*“Ich schreibe gegenwärtig eine Arbeit über Opaleszenz von Gasen und Flüssigkeiten. Quantitative Durchführung der Theorie von Smoluchowski. Mit dem Prinzipiellen bin ich fertig. Die Theorie ist vollkommen streng.”*

---

<sup>5</sup>Er zeigte mit einer raffinierten Analyse, dass die spontane Emission gerichtet sein muss, derart, dass für jeden elementaren Strahlungsprozess ein Impuls vom Betrage  $h\nu/c$  in einer nach Zufall verteilten Richtung emittiert wird und das Atomsystem einen entsprechenden Rückstoss in der entgegengesetzten Richtung erfährt. In seiner Arbeit schrieb er über die fundamentale Rolle, welche dem Zufall zukommt: *“Die Schwäche der Theorie liegt einerseits darin, dass sie uns dem Anschluss an die Undulationstheorie nicht näher bringt, andererseits darin, dass sie Zeit und Richtung der Elementarprozesse dem ‘Zufall’ überlässt; trotzdem hege ich volles Vertrauen in die Zuverlässigkeit des eingeschlagenen Weges.”* Einstein widmete diese zentrale Arbeit dem Andenken von *Alfred Kleiner*; sie wurde zuerst in den Mitteilungen der PGZ des Jahres 1916 publiziert.

Darin leitet Einstein eine Formel für die Streuung von Licht an Dichteschwankungen her. Ein letztes Mal findet er damit eine neue Methode, die Avogadro-Zahl zu bestimmen. An Laub schreibt er dazu etwas später: “Ich habe meine Freude daran”. Dies war Einstein’s letzte grössere Arbeit über *klassische* statistische Physik. Die zugehörigen Messungen wurden kurz danach ausgeführt.

Seit etwa 1874 war bekannt, dass die Streuung von Licht beim Durchgang durch ein Gas in der Nähe des kritischen Punktes wesentlich verstärkt wird. Dieses Phänomen wurde 1908 durch Smoluchowski auf grosse Dichteschwankungen zurückgeführt. Darauf weist Einstein gleich zu Beginn seiner Abhandlung hin:

*“Smoluchowski hat in einer wichtigen theoretischen Arbeit gezeigt, dass die Opaleszenz bei Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Zustandes sowie die Opaleszenz bei Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Mischungsverhältnisses und der kritischen Temperatur vom Standpunkte der Molekulartheorie der Wärme in einfacher Weise erklärt werden kann.”*

Smoluchowski hat aber die Lichtstreuung an Dichteschwankungen nicht näher untersucht. Es war Einstein, der diese Lücke ausfüllte.

Bevor er diese Aufgabe in Angriff nimmt, gibt er, wie bereits erwähnt, eine längere klare Darstellung von Schwankungserscheinungen auf der Basis des Boltzmann’schen Prinzips, die er dann auf Dichteschwankungen in Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen anwendet.

Erst im vierten Abschnitt beginnt Einstein mit der “Berechnung des von einem unendlich wenig inhomogenen absorptionsfreien Medium abgelenkten Lichtes” im Rahmen der Maxwell’schen Theorie. Darin leitet er seine bekannte Formel für den Extinktions- (Streu-) Koeffizienten her, die längst zum Vorlesungsstoff geworden ist. Falls der Brechungsindex  $n$  nahe bei 1 ist, reduziert sich diese auf

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 (n^2 - 1)^2 \frac{kT}{-V(\partial p/\partial V)_T} \quad (12)$$

( $\omega$ = Kreisfrequenz des Lichtes). Einstein fand mit dieser Formel eine quantitative Verbindung zwischen Rayleigh-Streuung und kritischer Opaleszenz.

Beim kritischen Punkt divergiert sein Ausdruck. Dann darf man, worauf Ornstein und Zernicke im Jahre 1915 hinwiesen, die Korrelationen der Dichtefluktuationen in verschiedenen Volumina nicht mehr vernachlässigen. In diesem Sinne wurde Einstein’s Arbeit über kritische Opaleszenz zum Ausgangspunkt von verschiedenen Forschungsrichtungen des zwanzigsten Jahrhunderts.

## 6 Schlussbemerkungen

Einstein beschliesst sein Referat mit einem Glaubensbekenntnis an eine umfassende Kausalität:

*“Indessen führen uns die allenthalben sich bewährenden Mittelwertgesetze sowie die in jenen Gebieten feinsten Wirkungen gültigen statistischen Gesetze über die Schwankungen zu der Überzeugung, dass wir an der Voraussetzung der vollständigen kausalen Verknüpfung des Geschehens in der Theorie festhalten müssen, auch wenn wir nicht hoffen dürfen, durch verfeinerte Beobachtungen von der Natur die unmittelbare Bestätigung dieser Auffassung je zu erlangen.”*

In seinen autobiographischen Notizen, von Einstein scherzhaft als Nekrolog bezeichnet, geht er nur kurz auf seine Anwendungen der klassischen Statistischen Mechanik ein. Die Dissertation erwähnt er darin mit keinem Wort. Zu seinem Gesetz der Brown'schen Bewegung meint er:

*“Die Übereinstimmung dieser Betrachtung mit der Erfahrung zusammen mit der Planck'schen Bestimmung der wahren Molekülgrösse aus dem Strahlungsgesetz (für hohe Temperaturen) überzeugte die damals zahlreichen Skeptiker (Ostwald, Mach) von der Realität der Atome. Die Abneigung dieser Forscher gegen die Atomtheorie ist ohne Zweifel auf ihre positivistische philosophische Einstellung zurückzuführen. Es ist dies ein Beispiel dafür, dass selbst Forscher von kühnem Geist und von feinem Instinkt durch philosophische Vorurteile für die Interpretation von Tatsachen gehemmt werden können.”*

Was die Wärmestrahlung betrifft, zitiere ich noch Einsteins Kritik im Anschluss an den Vortrag von Planck im November 1911, anlässlich des berühmten ersten Solvay Kongresses. (In seinem Vortrag in den “Zimmerleuten” machte er damit verwandte Bemerkungen zum Boltzmann'schen Prinzip.) Einstein eröffnet die ausgedehnte interessante Diskussion mit folgenden Worten:

*“An der Art und Weise, wie Herr Planck Boltzmanns Gleichung anwendet, ist für mich befremdend, dass eine Zustandswahrscheinlichkeit  $W$  eingeführt wird, ohne dass diese Grösse physikalisch definiert wird. Geht man so vor, so hat Boltzmanns Gleichung zunächst gar keinen physikalischen Inhalt. Auch der Umstand, dass  $W$  der Anzahl der zu einem Zustand gehörigen Komplexionen gleichgesetzt wird, ändert daran nichts; denn es wird nicht angegeben, was die Aussage, dass irgend zwei Komplexionen gleich wahrscheinlich seien, bedeuten soll. Wenn es auch gelingt, die Komplexionen so zu definieren, dass die aus der Boltzmannschen Gleichung abgeleitete Entropie der gewöhnlichen Definition entspricht, scheint es mir bei der Art, wie Planck sich dieses Prinzips Boltzmanns bedient, nicht möglich zu sein, über die Zulässigkeit irgend einer Elementartheorie auf Grund der empirisch bekannten thermodynamischen Eigenschaften eines Systems Schlüsse zu ziehen.”*

Die gedruckte Diskussion, an der sich fast alle beteiligten, nimmt ganze 13 Seiten ein.

Schon bald nach der Veranstaltung in diesem Zunfthaus, verliess Einstein Zürich und wechselte für ein Jahr nach Prag. Dazu möchte ich ein paar Sätze aus einem Tonband von 1961 zitieren, in welchem Otto Stern meinem verehrten Lehrer und späteren Kollegen Res Jost über Einstein's Prager und zweiten Zürcher Aufenthalt erzählt hat<sup>6</sup>. Diese geben ein sehr lebendiges Bild von Einstein. (Das vollständige Tonband befindet sich im Archiv der ETH.)

*“Einstein war in Prag völlig vereinsamt, trotzdem es vier Hochschulen gab: eine deutsche Universität, eine tschechische Universität, eine deutsche technische Hochschule, eine tschechische technische Hochschule. An keiner war ein Mensch, mit dem Einstein über die Sachen sprechen konnte, die ihn wirklich interessierten. Er tat es also nolens volens mit mir (...). Der einzige wirklich intelligente Mann dort, das war ein Mathematiker namens Pick. Der war mal Assistent bei Mach gewesen und hatte von da her die Überzeugung, dass Moleküle einfach Aberglauben wären. Also, wenn Einstein und ich über die Moleküle sprachen, da lachte er uns einfach aus (...). In Zürich war's natürlich sehr schön (...) und besonders deswegen interessant, weil Laue an der Universität war. Ausserdem waren Ehrenfest und Tatjana (...) mindestens ein Vierteljahr, vielleicht auch etwas länger zu Besuch (...). Das gab natürlich immer herrliche Diskussionen im Kolloquium (...). Wir waren auch ein paar jüngere Leute, die ganz eifrig waren. Ehrenfest nannte uns immer den 'Dreistern'. Das waren der Herzfeld und der Kern (und ich). (Kern hatte den Doktor bei Debye gemacht.) Debye war ja der Vorgänger von Laue an der Universität (...). Nur der Weiss (...), Pierre Weiss war damals Experimentalphysiker und Institutsdirektor, der kam nie ins Kolloquium. Er verbot auch das Rauchen, das war furchtbar (...). Dem Einstein konnte man das aber nicht verbieten. Infolgedessen, wenn es eben zu schlimm war, dann bin ich einfach ins Einstein'sche Zimmer gegangen (...) und konnte mich mit ihm unterhalten (...). Das gab dann immer lebhaftere Diskussionen (...) über damals völlig ungelöste Rätsel der Quantentheorie. Das einzige, was man über Quantentheorie wirklich wusste, war die Planck'sche Formel, Schluss (...). Ich bin auch ins Kolleg zu Einstein gegangen (...), das war (...) auch sehr schön, aber nicht für Anfänger. Einstein hat sich ja nie richtig vorbereitet auf die Vorlesung, aber er war eben doch Einstein (...), wenn er da so herumgemorkst hat, war es doch*

---

<sup>6</sup>Otto Stern kam mit eigenen Mitteln nach Prag, um sich Einstein anzuschliessen. Als Einstein die Professur an der ETH annahm, begleitete er ihn im Sommer 1912 nach Zürich. Dort habilitierte sich Stern im Jahre 1913 in physikalischer Chemie. Mit einem eingehenden Gutachten hat Einstein diese Habilitation unterstützt.

*sehr interessant (...), immer sehr raffiniert gemacht und sehr physikalisch vor allen Dingen (...). Im Winter kamen Planck und Nernst, um Einstein die Stellung in Berlin anzubieten (...). Einstein sagte mir: 'Wissen Sie, die beiden, die kommen mir vor (...) wie Leute, die seltene Briefmarken erwerben wollen.'*

Zum Gesamteindruck des Gesprächs mit Otto Stern meinte Res Jost, dieses habe den Anschein erweckt, als ob Einstein sich ausschliesslich mit dem Quantenproblem befasst hätte. Dabei deckt Stern's Bericht die Zeit ab, in der sich Einstein mit voller Kraft auf den Weg zur Allgemeinen Relativitätstheorie gemacht hat. Die Quantenrätsel liessen ihn eben nie los.

Das Forschungsmanuskript Einsteins aus seinem zweiten Zürcher Aufenthalt<sup>7</sup> zeigt, dass er in Zusammenarbeit mit Marcel Grossmann bereits 1912 fast zu den endgültigen Feldgleichungen der Allgemeinen Relativitätstheorie vom Herbst 1915 vorgestossen ist. Aber das wäre ein anderes, abendfüllendes Thema.

\*\*\*\*\*

**Verdankung.** Jürg Fröhlich danke ich für konstruktive Kritik.

---

<sup>7</sup>Einstein verliess Zürich Ende März 1914 und traf nach einer Vortragsreise Anfang April in Berlin ein.