

Si-Einheiten

Thomas Filk, Universität Freiburg

Auf ihrer 26. Versammlung im November 2018 hat die CGPM (Conférence générale des poids et mesure - General Conference on Weights and Measures) ein neues Einheitensystem (SI - Système international d'unités) beschlossen, das am 20. Mai 2019 in Kraft trat. Dieses System basiert im Wesentlichen auf der Festlegung einer Zeiteinheit sowie der Festlegung bestimmter Naturkonstanten, mit denen ausgehend von der Zeiteinheit andere Grundeinheiten - Länge, Masse, Temperatur, Stromstärke, Mengeneinheit - definiert werden können.

1 Das neue System der Grundeinheiten

Das neue System der Grundeinheiten beruht auf den Festlegungen der in Tabelle 1 angegebenen Naturkonstanten.

Bezeichnung	Symbol	Wert und Einheit
Frequenz des Hyperfeinstrukturübergangs in Cäsium-133	$\Delta\nu_{\text{Cs}}$	9 192 631 770 Hz
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c	299 792 458 m/s
Planck'sche Konstante	h	$6,626\,070\,15 \cdot 10^{-34}$ J s
Elementarladung	e	$1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19}$ C
Boltzmann-Konstante	k_{B}	$1,380\,649 \cdot 10^{-23}$ J/K
Avogadro-Konstante	N_{A}	$6,022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹
Photometrisches Strahlungsäquivalent (Monochromatische Strahlung von 540 THz)	K_{cd}	683 lm/W

Tabelle 1: Die fundamentalen Konstanten zur Festlegung der SI-Basis.

Das photometrische Strahlungsäquivalent ist eine technische Konstante, die eine physikalische Größe (eine Strahlungsleistung, ausgedrückt in Watt) mit einer physiologischen Größe, einer wahrgenommenen Helligkeit - ausgedrückt durch die Einheit Lumen - in Verbindung bringt. Hierauf werden wir nicht weiter eingehen.

Die Definition einer fundamentalen Frequenz $\Delta\nu_{\text{Cs}}$ über einen bestimmten Übergang (dem Hyperfeinstrukturübergang im Grundzustand) in einem bestimmten Atom (Cäsium-133) gibt gleichzeitig eine physikalische Realisierung dieser Frequenz an. Atomuhren, bei denen die Frequenz des Cäsiumübergangs gemessen wird, bezeichnet man als „primäre Zeitnormale“. Es gibt andere Realisierungen (Übergänge im Wasserstoff oder in Rubidium etc.), die aber vorher am Cäsiumübergang geeicht werden müssen und mit mindestens derselben Genauigkeit und Stabilität reproduzierbar sein sollten. Solche Realisierungen bezeichnet man auch als „sekundäre Zeitnormale“.

Die fundamentalen Einheiten - Sekunde, Meter, Kilogramm, Ampere, Kelvin, Mol (und das Candela) - erhält man nun als Kombination dieser Größen. Wie diese fundamentalen Einheiten zu bestimmen sind, ist mit Ausnahme der Sekunde nicht festgelegt. Bei der Boltzmann-Konstanten und der Avogadro-Konstanten handelt es sich um Proportionalitätsfaktoren zwischen historisch festgelegten Größen, die man heute nicht mehr unterscheiden müsste. Die Planck'sche Konstante und die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum sind universelle Naturkonstanten, die in vielen Naturgesetzen auf-

treten und somit auf unterschiedliche Weisen bestimmt werden können. Das neue SI-System lässt diese Bestimmung offen.

1.1 Die Sekunde

Eine Frequenz gibt an, wie oft sich ein periodisch wiederkehrendes Ereignis in einer gewissen Zeiteinheit wiederholt. Die Einheit Hertz (Hz) legt diese Zeiteinheit auf eine Sekunde fest. Eine Sekunde ist somit die Zeitdauer, in der sich die Schwingungen, die dem Übergang im Cäsium entsprechen, 9 192 631 770 mal wiederholen. Oder anders ausgedrückt: Die Periodendauer einer Schwingung entspricht

$$T = \frac{1}{\Delta\nu_{\text{Cs}}} = \frac{1}{9\,192\,631\,770} \text{s}. \quad (1)$$

Damit ist

$$1 \text{ s} = 9\,192\,631\,770 T = 9\,192\,631\,770 \frac{1}{\Delta\nu_{\text{Cs}}}. \quad (2)$$

Diese Gleichung kann man auch so interpretieren, dass die Definition

$$\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9\,192\,631\,770 \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

nach der Einheit Sekunde aufgelöst wird.

1.2 Das Meter

Bereits 1975 wurde der Wert der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum als Naturkonstante, wie in Tabelle 1 angegeben, festgelegt. Damit lässt sich die Einheit für eine Länge - das Meter - auf die Einheit der Zeit zurückführen:

$$1 \text{ m} = \frac{c}{299\,792\,458} \cdot 1 \text{ s} = \frac{9\,192\,631\,770}{299\,792\,458} \frac{c}{\Delta\nu_{\text{Cs}}} \approx 30,6633189885 \frac{c}{\Delta\nu_{\text{Cs}}}. \quad (4)$$

Diese Festlegung hat zwei äquivalente Interpretationen: Zum einen ist ein Meter der $1/299\,792\,458$ Teil der Strecke, die das Licht im Vakuum in einer Sekunde zurücklegt, bzw. das 30,6633... fache der Strecke, die das Licht im Vakuum in der Zeitdauer einer Periode der Cs-Schwingung zurücklegt. Andererseits entspricht das Verhältnis $c/\Delta\nu$ der Wellenlänge einer Strahlung, die sich mit der Geschwindigkeit c ausbreitet und eine Frequenz $\Delta\nu$ hat. Also ist 1 Meter das 30,6633...-fache der Wellenlänge der Strahlung zu dem Cs-Übergang im Vakuum.

Damit erhalten wir auch eine Vorstellung von der Wellenlänge der Strahlung zu dem Cs-Hyperfeinstrukturübergang: $1/30,6633...$ Meter oder ungefähr 3,26 cm. Es handelt sich also um eine Strahlung im Radiobereich. Per Definition sind Radiowellen alle Formen von Wellen, deren Frequenz unter 3000 GHz liegt, was hier offensichtlich der Fall ist.

1.3 Das Kilogramm

Das Produkt aus Planck'schem Wirkungsquantum und Frequenz, also $h\nu$, ist eine Energie. Es ist die Energie eines einzelnen Photons mit der Frequenz ν . Über die Einstein'sche Gleichung $E = mc^2$ können wir eine Energie mit einer Masse in Beziehung setzen. Offenbar hat $h\nu/c^2$ die Einheit einer Masse, und wenn man die Naturkonstanten in SI-Einheiten ausdrückt, ist die Einheit dieser Masse das Kilogramm. Wenn wir den Ausdruck:

$$\frac{h\Delta\nu_{\text{Cs}}}{c^2} = \frac{6,626\,070\,15 \cdot 10^{-34} \cdot 9\,192\,631\,770}{(299\,792\,458)^2} \text{kg} \quad (5)$$

nach der Einheit Kilogramm auflösen, erhalten wir:

$$1 \text{ kg} = \frac{(299\,792\,458)^2}{6,626\,070\,15 \cdot 10^{-34} \cdot 9\,192\,631\,770} \frac{h\Delta\nu_{\text{Cs}}}{c^2} \approx 1,475\,5214 \cdot 10^{40} \frac{h\Delta\nu_{\text{Cs}}}{c^2}. \quad (6)$$

Man kann diese Gleichung folgendermaßen interpretieren: Ein Kilogramm entspricht über die Beziehung $E = mc^2$ der Energie von $1,475\dots \cdot 10^{40}$ Photonen, von denen jedes einzelne zu dem Strahlungsübergang im Cs-Atom gehört.

1.4 Das Ampere

Das neue SI-System definiert die Elementarladung als fundamentale Naturkonstante. Die Einheit - das Coulomb - ist gleich $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$. Damit hat das Produkt aus der Elementarladung und der Cs-Frequenz die Einheit Ampere:

$$e \cdot \Delta\nu_{\text{Cs}} = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \cdot 9\,192\,631\,770 \text{ A} \approx 1,4728219827 \cdot 10^{-9} \text{ A}. \quad (7)$$

Dieses Produkt ist gleich der Stromstärke, die man erhält, wenn eine Elementarladung in der Periodendauer einer Cs-Schwingung durch eine vorgegebene Fläche tritt. Damit folgt für die Einheit Ampere:

$$1 \text{ A} = \frac{1}{1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \cdot 9\,192\,631\,770} e \cdot \Delta\nu_{\text{Cs}} \approx 6,789\,6868 \cdot 10^8 e \cdot \Delta\nu_{\text{Cs}}. \quad (8)$$

Die Stromstärke von 1 Ampere entspricht also entweder dem Fluss von $1/1,602\dots \cdot 10^{19} \approx 0,624 \cdot 10^{19}$ Elementarladungen pro Sekunde oder dem Fluss von $6,789\dots \cdot 10^8$ Elementarladungen pro Periodendauer einer Cs-Schwingung.

1.5 Das Kelvin

Theoretisch könnte man auf eine eigene Temperaturskala verzichten. In allen relevanten Fällen, in denen die Temperatur T mit anderen physikalischen Größen in Beziehung gesetzt wird, tritt das Produkt $k_{\text{B}}T$ mit der Boltzmann-Konstanten k_{B} auf. Dieses Produkt hat die Dimension einer Energie, also dieselbe Dimension wie $h\nu$. Es sind hauptsächlich historische Gründe, dass man der Temperatur nicht die Dimension der Energie gegeben hat.

Da die Boltzmann-Konstante in den Einheiten J/K angegeben ist, hat

$$\frac{h\Delta\nu_{\text{Cs}}}{k_{\text{B}}} = \frac{6,626\,070\,15 \cdot 10^{-34} \cdot 9\,192\,631\,770}{1,380\,649 \cdot 10^{-23}} \text{ K} \quad (9)$$

die Dimension einer Temperatur. Lösen wir diese Gleichung nach der Einheit Kelvin auf, folgt:

$$1 \text{ K} = \frac{1,380\,649 \cdot 10^{-23}}{6,626\,070\,15 \cdot 10^{-34} \cdot 9\,192\,631\,770} \frac{h\Delta\nu_{\text{Cs}}}{k_{\text{B}}} \approx 2,266\,6653 \frac{h\Delta\nu_{\text{Cs}}}{k_{\text{B}}}. \quad (10)$$

Die thermische Energie zu einem Kelvin entspricht also ungefähr der Energie des Strahlungsübergangs bei Cäsium. Etwas anders ausgedrückt: Wenn man jedem thermischen Freiheitsgrad eines Systems die Energie $h\Delta\nu$ eines Photons aus dem Cs-Strahlungsübergang zuführt, erhöht sich seine Temperatur um ungefähr 1 Kelvin.

Hierbei handelt es sich um „ungefähr“-Werte, also Größenordnungen. Zum einen hängt die Beziehung zwischen der zugeführten Energie und der Temperaturerhöhung von der spezifischen Wärme ab und kann an Phasenübergängen sogar überhaupt keine Temperaturerhöhung zur Folge haben (latente Wärme), andererseits gibt die Beziehung

$$\langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} k_{\text{B}}T \quad (11)$$

eine klare Beziehung zwischen dem Erwartungswert der kinetischen Energie eines Bestandteils einer Substanz und der Temperatur an, die lediglich die Boltzmann-Konstante als Faktor enthält.

1.6 Das Mol

Die Avogadro-Konstante ist eine historisch gewählte Konstante zwischen der Menge einer Substanz und der Anzahl ihrer elementaren Bestandteile (Atome, Moleküle, Ionen, etc.). Bei „Substanzen“ aus makroskopischen Bestandteilen (z.B. einer Gruppe von Menschen oder Billiardkugeln) würde man einfach deren Anzahl angeben. Zu einer Zeit, als die mikroskopische Natur der Materie noch nicht bekannt war, definierte man die Menge einer Substanz über bestimmte chemische Reaktionen, bei denen diese Substanz mit einer wohldefinierten Menge einer anderen Substanz reagierte. Willkürlich hat man dann eine bestimmte Menge an Kohlenstoff, ausgedrückt in Gramm, als die Einheit mol definiert. Später hat man dann durch Messungen die Anzahl der Kohlenstoffmoleküle bestimmt, die dieser Menge entspricht, also die Avogadro-Zahl.

Heute ist ein Mol einer Substanz genau die Menge, die aus $N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ elementaren Bestandteilen dieser Substanz besteht.

2 Zur Geschichte der Grundeinheiten

2.1 Die Sekunde

Die Einteilung eines Tages in 24 Stunden finden wir schon im antiken Babylon bzw. Mesopotamien. Bis ins Mittelalter wurden Tag und Nacht in jeweils 12 Stunden unterteilt, was allerdings je nach Jahreszeit zu unterschiedlich langen Tag- und Nachtstunden führte. Diese sogenannten „Temporalstunden“ (horae inequales) konnten sich deutlich unterscheiden und waren nur bei den Tag-und-Nacht-Gleichen - also den Äquinoktien um den 20. März und den 23. September - gleich. Erst mit dem Aufkommen von Räderuhren zu Beginn des 14. Jahrhunderts setzten sich die sogenannten horae aequinoctiales, also gleichlange Tag- und Nachtstunden, durch.

Den Begriff der Minute und Sekunde finden wir erst im Mittelalter. Dabei ist - fern aller Logik - die Minute eine Abkürzung von „pars minuta prima“ (einmal verminderter Teil) und die Sekunde eine Abkürzung von „pars minuta secunda“ (zweimal verminderter Teil).

Bis 1956 war die Sekunde definiert als der 1/86 400-ste Teil eines mittleren Sonnentages.¹ Nachdem man aber festgestellt hatte, dass auch die mittleren Sonnentage Schwankungen unterworfen sind, legte man 1956 die Sekunde als den Bruchteil 1/31 556 925,9747 des tropischen Jahres 1900 fest, wobei man hier ein im Rahmen einer Theorie hochgerechnetes Jahr 1900 aus den Bewegungsdaten der Erde um die Sonne am 31. Januar 1899, 12 Uhr, gewählt hat. Die so definierte Sekunde bezeichnet man als Ephemeridensekunde.

Die Definition der Sekunde über den Hyperfeinstrukturübergang in Cäsium-133 löste 1967 die Ephemeridensekunde ab. Es wird nicht ausgeschlossen, dass bis 2030 eine Neudefinition der Sekunde über atomare Übergänge im optischen Bereich erfolgt, da mit diesen eine deutlich höhere Genauigkeit erreicht werden kann.

¹Die sogenannten wahren Sonnentage - beispielsweise die Zeitdauer zwischen zwei Sonnenhöchstständen an aufeinanderfolgenden Tagen - sind nicht immer gleich lang, siehe das Kapitel zur [Zeitgleichung](#). Der mittlere Sonntag ist die über ein Jahr gemittelte Dauer eines Tages.

2.2 Das Meter

Bis in die frühe Neuzeit waren sehr unterschiedliche Längenmaßstäbe in Gebrauch. Elle, Fuß, Zoll (Daumenbreite) oder Schritt (heute noch im englischen Yard) konnten sich beispielsweise auf den jeweiligen Herrscher beziehen. Eintausend Doppelschritte (Lateinisch „mille passus“, hiervon leitet sich die Bezeichnung Meile ab) entsprachen im Römischen Reich einer Meile von etwas über 1,5 km. Später setzte sich die nautische Meile bzw. Seemeile mit 1852 Metern (das entspricht ungefähr einer Bogenminute am Äquator) als meist verwendete Form der Meile durch.

Ende des 18. Jahrhunderts definierte man die Einheit Meter als den 10 000 000-sten Teil des Meridianbogens (also des Längengrads) durch Paris vom Nordpol zum Äquator. Mittlerweile war durch genaue Vermessungen des Geoids (der Erdform) bekannt, dass die Erde keine Kugelform hat und somit der Umfang oder auch die Länge eines Meridianbogens davon abhängen, wo diese Größen gemessen werden. Man realisierte das so definierte Meter durch ein Urmeter, einen Platinstab, der in Paris gelagert wurde. Obwohl sich später herausstellte, dass die Messungen der Länge des Meridians durch Paris fehlerhaft waren, wurde 1889 international die Länge des Meters nach den alten Prototypen festgelegt und als Urmeter einer Platin-Iridium-Legierung angefertigt.

Das Meter als die Länge des in Paris gelagerten Urmeters war bis 1960 in Gebrauch. Zwischen 1960 und 1975 wurde das Meter über die Wellenlänge einer bestimmten Linie einer Krypton-Lampe definiert. Durch die Festlegung eines Zahlenwerts für die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum wurde ab 1975 das Meter über die Sekunde definiert.

2.3 Das Kilogramm

Ursprünglich sollte das Kilogramm der Masse von einem Kubikdezimeter Wasser entsprechen, wobei die Temperatur von manchen Definitionen auf 0°C, von anderen auf die Temperatur maximaler Dichte (rund 4°C) festgelegt wurde. Da diese Definitionen nur schwer mit der erforderlichen Genauigkeit (im Bereich von Milligramm pro Kilogramm) reproduziert werden konnten, stellte man später Prototypen des Kilogramms aus Platin-Iridium-Legierungen her. Die Definition eines Kilogramms über solch einen Prototyp hatte bis 2018 Gültigkeit. Allerdings zeigte sich schon seit mehreren Jahren, dass die Masse des in Paris in einem Safe bei konstanter Temperatur gelagerten Prototypen und die Massen von ursprünglich gleich schweren Kopien signifikante Unterschiede aufwiesen. Daher wurde 2018 festgelegt, dass das Kilogramm über die Planck'sche Konstante und die Lichtgeschwindigkeit auf die Definition der Sekunde zurückgeführt werden soll.

2.4 Das Ampere

Streng genommen müsste man für die Gesetze des Elektromagnetismus keine neuen Einheiten einführen. Über die Coulomb-Kraft könnte man z.B. der Ladung eine Einheit in Bezug auf die drei Grundeinheiten Kilogramm, Meter und Sekunde geben. Dazu definiert man beispielsweise die Ladung über das Kraftgesetz in folgender Form:

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2}. \quad (12)$$

Die Ladung erhält dadurch eine Einheit $\text{kg}^{\frac{1}{2}} \text{m}^{\frac{3}{2}} \text{s}^{-1}$. Die freie Naturkonstante, die die Ladungen q_1 und q_2 im Abstand r mit einer Kraft F verbindet, wird zu 1 definiert. Experimentell überprüft werden kann nur, dass die Kraft proportional zum Produkt der beiden Ladungen und umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstands ist. Das sogenannte CGS-System (bzw. die Gauß'schen Einheiten) beruht auf dieser Konstruktion. CGS steht für Zentimeter-Gramm-Sekunde, d.h. es gibt in diesem System zusätzlich noch Zehnerpotenzen zwischen den CGS-Einheiten und den MKS-Einheiten (Meter-Kilogramm-Sekunde). Eine weitere Freiheit gibt es bei der Proportionalität zwischen Ladung

und elektrischen Feld sowie bei der Proportionalität zwischen Stromstärke und magnetischem Feld. Neben der Einheit für die Ladung besteht also eine Freiheit für die Einheiten des elektrischen und magnetischen Feldes.

Während im 19. Jahrhundert das CGS-System bzw. das Gauß'sche System verbreitet waren, entschloss man sich gegen Ende des 19. Jahrhunderts, der Stromstärke eine eigene Einheit, das Ampere, zu geben. Man hätte ebenso gut (wie es im Prinzip heute der Fall ist) der Ladung eine eigene Einheit geben können. Auf diese Weise vermied man nicht ganzzahlige Exponenten für die Einheiten mancher Größen (wie beispielsweise für die Ladung im CGS-System). Mitte des 20. Jahrhunderts definierte man das Ampere über die Kraft zwischen zwei stromdurchflossenen Leitern. Diese Definition war im Wesentlichen bis 2019 gültig.

2.5 Das Kelvin

Die Definition einer Temperaturskala galt historisch als ein Problem. Rein subjektiv können wir zwischen kälteren und wärmeren Systemen unterscheiden und es ist eine Erfahrungstatsache, dass es eine Eigenschaft gibt, die mit diesem Empfinden korreliert, und die für Systeme, die längere Zeit in Kontakt sind, gleich wird. Diese Eigenschaft nennen wir Temperatur. Verschiedene Systeme reagieren jedoch sehr unterschiedlich auf Temperaturänderungen (Festkörper ändern beispielsweise ihre lineare Ausdehnung, Metalle ihren elektrischen Widerstand, Gase ihr Volumen oder ihren Druck etc.). Die Festlegung einer Skala erscheint daher zunächst willkürlich. Erst durch Experimente im 17. und 18. Jahrhundert fand man heraus, dass für Gase bei hohen Temperaturen und hohen Verdünnungen ein von dem jeweiligen Gas nahezu unabhängiges Ausdehnungsverhalten vorliegt. Die Gesetze von Boyle-Mariotte (um 1670; für eine feste Temperatur ist das Produkt aus Druck und Volumen konstant), von Gay-Lussac (um 1800; für einen festen Druck ist das Volumen proportional zur Temperatur, manchmal bezeichnet man dieses Gesetz auch als das Gesetz von Charles, der es 1786 entdeckte) und von Amontons (um 1700; für ein konstantes Volumen ist der Druck proportional zur Temperatur) erlaubten eine Definition der Temperatur, die in mehrfacher Hinsicht ausgezeichnet war: Sie war unabhängig von dem jeweiligen Gas sowie von anderen Parametern, sofern die Dichte klein genug und die Temperatur hoch genug war, sodass man verschiedene Systeme miteinander vergleichen konnte. Das ideale Gasgesetz in seiner heutigen Form als Zusammenfassung der drei oben genannten Gesetze wurde allerdings erst 1834 von Benoît Clapeyron formuliert.

1824 erschien eine Schrift von Nicolas Léonard Sadi Carnot, in der er im Wesentlichen den Carnot-Prozess beschrieb und eine Schranke für den Wirkungsgrad von Wärmemaschinen (also Maschinen, bei denen ein Temperaturunterschied zwischen zwei Systemen und der damit verbundene Wärmefluss, wenn man diese Systeme in Kontakt bringt, genutzt wird, um mechanische Arbeit zu leisten). Eine wichtige Folgerung dieses Prozesses war, dass man eine Temperaturskala definieren konnte, ohne sich auf eine spezielle Realisierung zu beziehen. Mathematisch kann man sagen: Die Temperatur ist der integrierende Faktor zwischen der nicht exakten Einsform Wärme und der exakten Einsform zur Entropie (d.h. dem Gradienten der Zustandsgröße Entropie).

Die heutige Celsius-Skala wurde 1742 von Anders Celsius formuliert: Er unterteilte die Temperatur zwischen dem Gefrier- und dem Siedepunkt von Wasser bei Normaldruck in 100 Teile. Allerdings ordnete Celsius dem Siedepunkt die Temperatur 0 und dem Gefrierpunkt die Temperatur 100 zu. Zwei Jahre später (nach dem Tod von Celsius) wurde diese Zuordnung umgedreht. Schon einige Zeit vor der Celsius-Skala führte Daniel Gabriel Fahrenheit um 1714 eine Temperaturskala ein, die auf drei Fixpunkten basierte: 0°F entspricht $-17,8^{\circ}\text{C}$ und war damals die tiefste Temperatur, die man mit einer sogenannten Kältemischung (aus Eis, Wasser und Salmiak) erzeugen konnte. Fahrenheit glaubte, auf diese Weise negative Temperaturwerte vermeiden zu können. Der Gefrierpunkt von Wasser wurde zu 32°F festgelegt, und die Körpertemperatur eines gesunden Menschen zu 96°F , was mit

35,6 °C etwas niedrig ist.

William Thomson (First Baron Kelvin) schlug 1848 vor, die Celsius-Skala „zu verschieben“ und den Nullpunkt auf den absoluten Nullpunkt festzulegen, den man z.B. aus den idealen Gasgesetzen mit dem universellen Volumenausdehnungskoeffizienten $\gamma = 1/T$ zurückrechnen konnte. Die neue Skala wurde später Kelvin genannt. Sie basierte auf dem absoluten Nullpunkt mit 0 K (bis 1967 sagte man auch „0 Grad Kelvin“) sowie dem Tripelpunkt von Wasser, der zu 273,16 K festgelegt wurde (also bei 0,01 °C).

Seit 2019 ist die Einheit Kelvin direkt über die Energieeinheit Joule definiert. Die Boltzmann-Konstante ist streng genommen keine Naturkonstante sondern verknüpft die historische Kelvin-Skala mit der Energieskala. Die Temperatur ist direkt proportional zur thermischen Energie, d.h. die thermische Energie ist zu $k_B T$ definiert.

2.6 Das Mol

Dass es überhaupt eine Einheit für die Substanzmenge gibt, geht vermutlich auf die Chemie zurück. Ohne ihre Gesetze hätte man Anfang des 19. Jahrhunderts Mengen verschiedener Substanzen kaum vergleichen können.

John Dalton entdeckte um 1800 das Gesetz der konstanten Proportionen und das Gesetz der multiplen Proportionen. Ersteres besagt, dass in einer Substanz (also einer aus Molekülen bestehenden chemischen Zusammensetzung) das Massenverhältnis der Bestandteile (chemischen Elemente) immer gleich ist. Das zweite Gesetz besagt: Wenn zwei chemische Elemente mehrere Verbindungen eingehen können (z.B. die Stickoxide NO, NO₂, N₂O, N₂O₃ etc.), geschieht dies immer in Massenverhältnissen, die relativ zu einander kleine Zahlen annehmen. Diese Gesetze unterstützten die Atomtheorie Daltons, allerdings konnte man zu dieser Zeit keine absoluten Größenordnungen angeben. Die Vermutung war aber, dass sich zwei Substanzen *A* und *B* im Prinzip in der Form *AB* oder *AB*₂ oder *A*₂*B* etc. verbinden können. Wenn man somit willkürlich eine bestimmte Menge (im Sinne einer bestimmten Masse) der Substanz *A* als „Mengeneinheit“ bezeichnet, kann man aus den Masseverhältnissen in solchen chemischen Verbindungen die Masse der Substanz *B* bestimmen, die nach Daltons Atomhypothese dieselbe Anzahl von atomaren Einheiten haben sollte.

Kurze Zeit später - um 1812 - entdeckte Amedeo Avogadro das Avogadro'sche Gesetz (oftmals spricht man auch von der Avogadro'schen Vermutung, da die Atomhypothese damals nicht als erwiesen galt), wonach (ideale) Gase bei gleicher Temperatur, gleichem Druck und gleichem Volumen auch dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten. Seine Vermutung wiederum ging auf eine Beobachtung von Gay-Lussac um 1800 zurück, die darin bestand, dass sich Gase, wenn diese sich zu einer chemischen Substanz verbinden, immer in entsprechenden Volumenverhältnissen miteinander reagierten (z.B. zwei Volumeneinheiten Wasserstoff mit einer Volumeneinheit Sauerstoff zu Wasser, H₂O).

Es folgte ein Sprung bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts: Josef Loschmidt fand 1865 eine interessante Beziehung zwischen der mittleren Weglänge *l* von Luftmolekülen bei einer bestimmten Temperatur *T*, dem Durchmesser *d* der Luftmoleküle und dem Verhältnis V_1/V_g - dem Volumen V_1 von Luft in seiner flüssigen Form und dem Volumen V_g derselben Masse an Luft im gasförmigen Zustand bei derselben Temperatur *T* (er nannte dieses Verhältnis Kondensationskoeffizient):

$$d = 8l \frac{V_1}{V_g}. \quad (13)$$

Loschmidt wusste, dass diese Beziehung wegen mehrerer Näherungen, die er gemacht hatte, nicht exakt gilt, ihm ging es aber auch nur um eine Bestimmung der Größenordnung von *d*. Das Volumen flüssiger Luft war damals zwar noch nicht bekannt, allerdings verwendete er theoretische Überlegungen, dieses Volumen aus der chemischen Zusammensetzung und dem Vergleich mit

ähnlichen Gasen (z.B. Wasser, wo dieses Verhältnis bekannt war) abzuschätzen. Maxwell hatte in seiner Arbeit von 1860 unter Bezug auf Messungen von Stokes die mittlere freie Weglänge der Luftmoleküle bei Zimmertemperatur ziemlich gut auf etwas über 60 Nanometer (heute gibt man meist 68 nm an) abgeschätzt. Damit konnte Loschmidt den Durchmesser der Luftmoleküle mit rund 1 nm angeben. Es war dann wieder Maxwell, der erkannte, dass man aus dem Wert von Loschmidt für die Größe der Luftmoleküle auch deren Anzahl in einem bestimmten Volumen bzw. einer bestimmten Masse (und damit die heutige Avogadro-Zahl) bestimmen konnte. (Näheres in Abschnitt 3.2.)

Auch wenn sich die Verfahren zur Bestimmung der Avogadro-Zahl im Verlauf der Zeit verbesserten, blieb sie mit vergleichsweise großen Ungenauigkeiten behaftet. Daher behielt man bis 2018 die historische Definition für ein Mol bei: Das Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebensoviel Einzelteilchen besteht, wie Atome in 0,012 Kilogramm des Kohlenstoffnuklids ^{12}C enthalten sind. Durch die Festlegung der Avogadro-Zahl wurde die Einheit Mol eigentlich überflüssig, sie ist jedoch aus praktischen Gründen immer noch sinnvoll.

3 Historische Kuriositäten

Im Zusammenhang mit der Festlegung der fundamentalen Einheiten gibt es einige interessante und teilweise amüsante historische Anmerkungen.

3.1 Jean Picard und das Meter

Eine interessante Idee, eine von körperlichen Gliedmaßen unabhängige Definition des Meters zu finden, stammt von Jean Picard, der 1668 vorschlug, als Längeneinheit die Länge eines Pendels mit der Halbperiode von einer Sekunde zu wählen. Diesem Vorschlag ging die Beobachtung Galileis um 1630 voraus, dass ein Pendel für kleine Auslenkungen eine wohldefinierte Periode (unabhängig von dem Grad der Auslenkung) hat; außerdem hatte Christiaan Huygens um 1656 das Prinzip der Pendeluhr erfunden. Nach der Formel für die Periodenlänge T eines Pendels der Länge l im Schwerfeld der Erde mit der Erdbeschleunigung g bei kleinen Auslenkungen,

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}}, \quad (14)$$

folgt aus $T/2 = 1$ s mit $g = 9,81$ m/s² die Länge $l = 0,99396$ m. Dieser Vorschlag Picards ist insofern interessant, weil hier ein Längenmaßstab über eine „Naturkonstante“ (g) auf eine Zeiteinheit zurückgeführt wurde. Vermutlich trug die schlechte Reproduzierbarkeit der Sekunde dazu bei, dass sich dieser Vorschlag nicht durchsetzte. Dass g an verschiedenen Orten der Welt unterschiedliche Werte hat, stellte sich erst später heraus, wobei schon Picard als Referenzort Paris vorgeschlagen hatte.

3.2 $\sqrt{2}$ oder $4/3$ - wenn große Geister uneins sind

Wenn sich zwei große Wissenschaftler - in diesem Fall James Clerk Maxwell und Rudolf Clausius - um einen Faktor streiten, kann man davon ausgehen, dass ein interessantes Problem dahintersteckt.

1858 formulierte Rudolf Clausius eine Beziehung zwischen der mittleren freien Weglänge l von Atomen bzw. Molekülen in Gasen und ihrer Größe [1]. Die Herleitung dieser Formel erfolgt heute meist in folgender Form: Angenommen, wir haben einen Behälter vom Volumen V mit N kugelförmigen Teilchen (N sehr groß, Teilchendichte $\rho = N/V$), die in diesem Volumen zufällig verteilt sind und zunächst als in Ruhe angenommen werden. Für ein weiteres Teilchen, das sich mit der

Geschwindigkeit v durch diesen Behälter bewegt, ist $s = vt$ die in der Zeit t zurückgelegte Strecke. Die Frage ist: Wie oft stößt dieses Teilchen auf dieser Strecke mit anderen Teilchen zusammen, wobei der Wirkungsquerschnitt für einen solchen Zusammenstoß σ (Dimension einer Fläche) sein soll? $\sigma \cdot vt$ ist das Volumen des Zylinders, den das Teilchen mit seinem Wirkungsquerschnitt für einen Zusammenstoß mit einem ruhenden Teilchen in der Zeit t überstrichen hat. In diesem Zylinder befinden sich $\rho\sigma \cdot vt$ ruhende Teilchen, mit denen das fliegende Teilchen im Prinzip zusammengestoßen ist; dies ist also die Anzahl der Zusammenstöße. Die mittlere freie Weglänge l ist nun die zurückgelegte Strecke vt dividiert durch die mittlere Anzahl der Zusammenstöße, also

$$l = \frac{vt}{\rho\sigma \cdot vt} = (\rho\sigma)^{-1}. \quad (15)$$

Wenn sich die anderen Teilchen nicht in Ruhe befinden, sondern eine mittlere Geschwindigkeit u haben, zählt für das in der Zeit t überstrichene Volumen die mittlere Relativgeschwindigkeit zwischen v und u ; diese ist $v_{\text{rel}} = \sqrt{v^2 + u^2}$ (das Skalarprodukt $\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}$ verschwindet im Mittel). Da u und v im Mittel gleich sind, erhalten wir einen Faktor $\sqrt{2}$:

$$l = \frac{vt}{\rho\sigma \cdot v_{\text{rel}}t} = (\sqrt{2}\rho\sigma)^{-1}. \quad (16)$$

Clausius hatte in seiner Arbeit von 1858 [1] statt des Faktors $\sqrt{2}$ ohne eine weitere Begründung den Faktor $4/3$ verwendet. James Clerk Maxwell hatte in seiner Arbeit von 1860, in der er auch die heute als Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung bekannte Verteilungsformel für die Geschwindigkeiten der Moleküle bzw. Atome bei einer bestimmten Temperatur herleitete [3], den Faktor $\sqrt{2}$ nach obiger Argumentation hergeleitet und in einer Notiz vermerkt, dass Clausius statt dessen den Faktor $4/3$ verwendet habe. Daraufhin fühlte sich Clausius genötigt, seinen Faktor $4/3$ zu begründen [2]. Bis zum ersten Gleichheitszeichen in Gl. 16 stimmen beide Autoren überein. Doch Clausius berechnet die mittlere relative Geschwindigkeit, indem er über die Richtungen aller Geschwindigkeiten u der anderen Teilchen mittelt:

$$v_{\text{rel}} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sqrt{v^2 + u^2 - 2uv \cos \theta} \sin \theta \, d\theta. \quad (17)$$

Das Integrationsmaß $\frac{1}{2} \sin \theta \, d\theta$ begründet Clausius mit dem Argument, dass jede Richtung gleichwahrscheinlich sei und daher proportional zum Flächenelement zu dieser Richtung. Die relative Häufigkeit, in die Richtung θ abgelenkt zu werden, ist somit $2\pi \sin \theta \, d\theta / 4\pi$ (Flächenelement zum Winkel $d\theta$ relativ zur Kugeloberfläche). Heute würden wir das Maß in Winkelkoordinaten für die Kugeloberfläche schreiben, $\frac{1}{4\pi} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi$, und da der Integrand nicht von φ abhängt, können wir das Integral über φ ausführen (es ergibt einen Faktor 2π) und wir erhalten dasselbe Ergebnis.

Das Integral lässt sich mit $\sin \theta \, d\theta = d \cos \theta$ leicht berechnen und man erhält:

$$v_{\text{rel}} = \frac{1}{6uv} (v^2 + u^2 - 2uv \cos \theta)^{3/2} \Big|_0^\pi = \frac{1}{6uv} (|v+u|^3 - |v-u|^3) = \begin{cases} v + \frac{u^2}{3v} & u \leq v \\ u + \frac{v^2}{3u} & u > v \end{cases}. \quad (18)$$

Für $u = v$ ist somit $v_{\text{rel}} = \frac{4}{3}v$. Diese Argumentation klingt sehr vernünftig.

In den „Collected Papers“ von Maxwell aus dem Jahre 1890 ist auch die 1860er Arbeit wiedergegeben [4], allerdings folgt der Bemerkung, dass Clausius den Faktor $4/3$ verwendet, eine Fußnote, die der Herausgeber hinzugefügt hat. Dort heißt es, dass das Ergebnis von Clausius zwar im Prinzip richtig ist, Clausius aber immer nur von einer mittleren Geschwindigkeit u bzw. v der Teilchen ausgegangen ist und für $u = v$ annimmt, dass alle Teilchen dieselbe Geschwindigkeit haben und lediglich ihre Richtungen gleichverteilt sind. Er ersetzt nun den konstanten Geschwindigkeitsbetrag für u und v (mit der Mittelung über alle Richtungen - hier verwendet der Herausgeber die Formeln von Clausius)

durch die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung und behauptet (ohne Beweis), dass dies auf den gewünschten Faktor $\sqrt{2}$ statt $4/3$ führe.

Loschmidt verwendete die Clausius'sche Beziehung zwischen der mittleren freien Weglänge und dem Durchmesser (sowie der Dichte) der Moleküle. Die „heutige“ Formel beruht auf dem von Maxwell korrigierten Faktor. Allerdings sind beide Gleichungen ohnehin nur als Näherungen aufzufassen, da sie beispielsweise den Leerraum zwischen Molekülen in der flüssigen Phase vernachlässigen.

Literatur

- [1] Rudolf Clausius; *Über die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molecularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden; nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanische Wärmetheorie*; Annalen der Physik 181 (1958), p. 239–258. <https://era-prod11.ethz.ch/zut/ch19/content/zoom/15344023>
- [2] Rudolf Clausius; *On the dynamical theory of gases*; Philosophical Magazine 19, 4. Series (1860); p. 434–436.
- [3] James Clerk Maxwell; *Illustrations of the dynamical theory of gases – Part I. on the motions and collisions of perfectly elastic spheres*; Philosophical Magazine 19; 4. Series (1860); p. 19–32.
- [4] James Clerk Maxwell; *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*; Cambridge University Press, 1890.
- [5] Johann Josef Loschmidt; *Zur Größe der Luftmoleküle*; Sitzungsbericht der kais. Akad. der Wissenschaften, Band 52 (1866) Abt. II; p. 395–413. <https://mpoweruk.com/timekeepers.htm>