

## 2. *Die universelle Bedeutung des sog. elementaren Wirkungsquantums;*<sup>1)</sup> *von O. Sackur.*

### 1. Definition der Konstante $h$ und Ableitung der Strahlungsgleichung.

In zwei kürzlich erschienenen Abhandlungen habe ich zu zeigen versucht<sup>2)</sup>, daß die Entropiekonstante der Gase und damit auch die von Nernst eingeführte „Chemische Konstante“, die das chemische Verhalten der Gase und den Dampfdruck ihrer Kondensationsprodukte bestimmt, durch die Größe des sogenannten Elementargebietes  $d\sigma$  gegeben ist; dieses wiederum läßt sich bei einatomigen Gasen berechnen aus Zahl und Masse der Molekeln und der universellen Konstante  $h$ ; bei zwei- und dreiatomigen Gasen ist außerdem noch die Kenntnis des Trägheitsmomentes der Molekeln bzw. des Molekelradius erforderlich. Zu diesem Resultat gelangte ich mittels der Sommerfeldschen<sup>3)</sup> Hypothese, daß jede in der Natur ausgeübte Wirkung ein ganzzahliges Vielfache des elementaren Wirkungsquantums  $h$  ist. Da nun aber die Wirkung als Produkt von Energie und Zeit, d. h. als Produkt zweier früher allgemein als stetig veränderlich erkannter Größen definiert ist, so erscheint diese Hypothese auf den ersten Blick äußerst befremdend. Ihre Brauchbarkeit zur Ableitung empirisch bestätigter Gleichungen sowohl für die Strahlungserscheinungen sowie für das Verhalten der Gase legt daher den Versuch nahe, die universelle Bedeutung der Konstanten  $h$  auf weniger absonderliche Weise zu erläutern.

1) Im Auszug vorgetragen in der Sitzung der Deutschen Physik. Gesellschaft am 25. Oktober 1912.

2) O. Sackur, Ann. d. Phys. **36**, p. 958. 1911 und Nernst-Festschrift p. 405 (Mai 1912), im folgenden mit I und II zitiert.

3) A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. **12**, p. 1057. 1911.

Zu diesem Zwecke gehen wir wie Planck von der Strahlungstheorie aus und betrachten ein System von  $N$  Resonatoren, deren Gesamtenergie  $E$  konstant ist, deren einzelne Energien  $\varepsilon$  aber im Laufe der Zeit ganz beliebige Werte annehmen können. Ganz ebenso können wir uns nach Einstein einen idealen festen Körper vorstellen, dessen  $N$  Atome elastische Schwingungen um Gleichgewichtslagen ausführen. Die einzelnen Resonatoren oder Atome seien so weit voneinander entfernt, daß sie sich während einer Schwingung nicht berühren, sondern daß eine Wechselwirkung nur durch Fernwirkung bzw. Strahlung auftritt. Alle Atome (Resonatoren) besitzen die gleiche Masse (Moment) und werden durch die gleichen elastischen Kräfte nach der Gleichgewichtslage hingezogen; dann haben sie bekanntlich auch alle die gleiche Schwingungsdauer  $\tau$ . Der jeweilige Zustand eines Atoms wird dann im allgemeinen durch zwei Parameter bestimmt, z. B. durch seine Geschwindigkeit und seinen Abstand von der Gleichgewichtslage. Beim Durchgang durch diese ist er jedoch durch einen einzigen Parameter, seine Energie  $\varepsilon$ , definiert.

Wir fragen nun nach der Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Atom beim Durchgang durch die Gleichgewichtslage genau die Energie  $\varepsilon$  besitzt. Diese Wahrscheinlichkeit ist offenbar unendlich klein, da zunächst alle Werte von  $\varepsilon = 0$  bis  $\infty$  gleich wahrscheinlich oder wenigstens möglich sind. Sie wird erst endlich, wenn wir nicht genau die Energie  $\varepsilon$ , sondern ein endliches Energieintervall zwischen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$  in Betracht ziehen. Sie wird um so größer sein, je größer wir das Intervall  $\Delta\varepsilon$  wählen, und sie wird ferner um so größer werden, je länger die Zeit  $\Delta t$  ist, während welcher wir das System ins Auge fassen, je öfter also jedes Atom innerhalb  $\Delta t$  durch die Gleichgewichtslage hindurchläuft. Auch für einen unendlich kleinen Zeitmoment ist die Wahrscheinlichkeit des Durchlaufens der Gleichgewichtslage trotz endlichen  $\Delta\varepsilon$  unendlich klein, da nur während einer endlichen Zeit eine endliche Zahl von Atomen diesen Zustand passiert. Die endliche Wahrscheinlichkeit  $w$ , daß ein Atom beim Durchgang durch die Gleichgewichtslage während der Zeit  $\Delta t$  einmal eine Energie zwischen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$  besitzt, wird also von den drei Größen  $\varepsilon$ ,  $\Delta\varepsilon$  und  $\Delta t$  abhängen. Hierbei verstehen wir unter

der Wahrscheinlichkeit  $w$  die Anzahl  $n$  der Atome, die tatsächlich den gewählten Bedingungen genügen, dividiert durch die Gesamtzahl  $N$  aller Atome, also

$$w = \frac{n}{N} = F(\varepsilon, \Delta\varepsilon, \Delta t).$$

Die Auswertung von  $w$  bzw.  $n$  können wir uns folgendermaßen vorstellen:

Wir denken uns einen Beobachter, der die einzelnen Atome sehen und ihre Geschwindigkeit abschätzen kann. Derselbe soll jedesmal, wenn ein beliebiges Atom mit der Energie zwischen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$  durch die Gleichgewichtslage hindurch geht, ein Signal geben.  $n$  ist dann die Anzahl der Signale, die der Beobachter während der Zeit  $\Delta t$  gibt.

Die einfachste Annahme, die wir über die noch völlig unbestimmte Funktion  $F$  machen, ist die, daß  $w$  sowohl der Energiebreite  $\Delta\varepsilon$  wie der Zeit  $\Delta t$  direkt proportional ist, daß also

$$w = \frac{n}{N} = f(\varepsilon) \cdot \Delta\varepsilon \cdot \Delta t$$

ist.

Dies bedeutet, daß für eine bestimmte Wahrscheinlichkeit die Energiebreite um so kleiner gewählt werden kann, je längere Zeit wir das System beobachten. Wenn also unser fingierter Beobachter während der Zeit  $\Delta t_1$   $n_1$  mal den Durchtritt eines Atomes von einer Energie zwischen  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon_1$  durch die Gleichgewichtslage zählt, so wird er während der doppelten Zeit  $2\Delta t_1$  die gleiche Anzahl von Atomen zählen, deren Energie beim Durchtritt zwischen  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon_1/2$  liegt. Diese Annahme ist, so naheliegend sie auch ist, zunächst willkürlich; sie wird durch die Übereinstimmung der Folgerungen mit der Erfahrung bestätigt.

Für gleiche Wahrscheinlichkeit  $w$  soll also das Produkt  $\Delta\varepsilon \cdot \Delta t$  eine Konstante sein, und zwar eine *universelle Konstante*; alle für das System individuellen Größen (Zahl, Masse und Art der Atome, Gesamtenergie usw.) sollen in der Funktion  $f$  enthalten sein. Wir bezeichnen das Produkt  $\Delta\varepsilon \cdot \Delta t$  mit  $h$  und schreiben daher

$$w = \frac{n}{N} = f(\varepsilon) \Delta\varepsilon \cdot \Delta t = h f(\varepsilon).$$

Da diese Gleichung ihre Bedeutung für alle Werte von  $\Delta t$  behalten soll, so gilt sie auch für den Grenzwert  $\Delta t = \infty$  und entsprechend  $\Delta \varepsilon = 0$ ;  $w$  ist dann die endliche Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom während einer unendlich langen Zeit genau die Energie  $\varepsilon$  annimmt, oder mit anderen Worten  $n = N h f(\varepsilon)$  ist die endliche Anzahl von Signalen, die unserer Beobachter während einer unendlich langen Zeit geben kann, wenn er nur die Atome zählt, die genau die Energie  $\varepsilon$  besitzen. Für eine endliche, wenn auch lange Beobachtungszeit wird er, wie bereits oben erwähnt, nicht mit endlicher Wahrscheinlichkeit auf das Eintreten der erwarteten Erscheinung rechnen können. Je länger er wartet, um so größer wird die Wahrscheinlichkeit dafür, und erst nach unendlich langer Zeit, wenn die Regeln der Wahrscheinlichkeit mit Gewißheit erfüllt sind, wird die Zahl der Signale für jedes  $\varepsilon$  sich dem Werte  $N h f(\varepsilon)$  im Mittel unbegrenzt nähern.

Zur Auswertung der Funktion  $f(\varepsilon)$  dienen nun die folgenden Überlegungen: Summiert man die Gleichungen  $n = N h f(\varepsilon)$  über alle möglichen Werte von  $\varepsilon = 0$  bis  $\infty$ , so erhält man rechts und links unendlich, nämlich eine unendliche Summe von lauter ganzen Zahlen. Dies kommt daher, daß während der unendlich langen Zeit jedes Atom nacheinander alle möglichen Werte von  $\varepsilon$  annehmen kann, also nach dieser Methode unendlich oft gezählt wird. Will man dagegen durch Summation der Gleichungen

$$\sum n = \sum N h f(\varepsilon) = \sum N f(\varepsilon) \Delta \varepsilon \cdot \Delta t$$

die Gesamtzahl  $N$  aller Atome erhalten, so muß man dafür Sorge tragen, daß bei der Summierung jedes Atom nur einmal, aber gerade auch einmal gezählt wird. Wir müssen also die Beobachtungszeit  $\Delta t$  so wählen, daß innerhalb derselben jedes Atom gerade einmal die Gleichgewichtslage passiert, d. h. wir müssen  $\Delta t =$  der Schwingungsdauer  $\tau$  einer einzelnen Schwingung setzen. Dann ist  $n = h f(\varepsilon)$  die Anzahl Atome, deren Energie während der Zeit  $\tau$  zwischen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon + h/\tau$  liegt und in der Summe

$$\sum n = N = \sum N h f(\varepsilon)$$

darf dann nicht über alle möglichen Werte von  $\varepsilon$  summiert werden, sondern nur über die Werte  $0, \Delta \varepsilon, 2 \Delta \varepsilon \dots$ , wenn

$$\Delta \varepsilon = \frac{h}{\tau} = h \nu$$

zu setzen ist (Schwingungszahl  $\nu = 1/\tau$ ), da nur dann jedes Atom bei der Summierung einmal gezählt wird. Berücksichtigen wir nun, daß in einem festen Körper jedes Atom Schwingungen in den drei aufeinander senkrechten Richtungen ausführen kann, deren Energien  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$  unabhängig variabel sind, so erhalten wir nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung

$$(1) \quad n = N h^3 f(\epsilon_1) \cdot f(\epsilon_2) \cdot f(\epsilon_3)$$

und durch Summierung

$$1 = h^3 \sum f(\epsilon_1) f(\epsilon_2) f(\epsilon_3).$$

Für die Gesamtenergie der  $N$  Atome erhalten wir entsprechend

$$(2) \quad \begin{cases} E = \sum (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3) N h^3 f(\epsilon_1) f(\epsilon_2) f(\epsilon_3) \\ = N h^3 \sum (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3) f(\epsilon_1) f(\epsilon_2) f(\epsilon_3), \end{cases}$$

wenn wieder die Summierung nicht über alle beliebigen Werte von  $\epsilon$ , sondern nur über die Werte  $h\nu, 2h\nu, 3h\nu \dots$  usw. zu erstrecken ist.

Zur Bestimmung der Funktionen  $f$  benutzen wir in bekannter Weise den Satz, daß im stationären Zustande die Entropie  $S$  ein Maximum ist und definieren  $S$  nach Boltzmann-Planck

$$S = k \ln W.$$

$k$  ist ebenso wie  $h$  eine universelle Konstante;  $W$ , die Gesamtwahrscheinlichkeit des Systems, dagegen eine Funktion sämtlicher individueller Parameter, und zwar ist  $W$  die Zahl, welche angibt, um wieviel mal der tatsächliche Zustand des Systems wahrscheinlicher ist als derjenige, in welchem die generalisierten Koordinaten aller einzelnen Molekeln gleiche Mittelwerte haben würden.  $W$  ist also eine ganze, und zwar sehr große Zahl<sup>1)</sup>, und zwar nach Boltzmann-Planck

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots}.$$

---

1) In der Abh. II p. 407 hatte ich versucht, die Gesamtwahrscheinlichkeit  $W$  als echten Bruch (Zahl der günstigen Fälle/Zahl der möglichen Fälle) zu definieren. Ich kehre jedoch hier zu der in meiner ersten Abh. benutzten Planckschen Definition zurück, da nur auf diese Weise die obige Definition von  $h$  durchführbar ist.

Mithin wird

$$(3) \quad \begin{cases} S = k \ln W = k \ln N! - k \sum \ln n! \\ = k N \ln N - k N - k \sum (n \ln n - n) \\ = k N \ln N - k \sum N h^3 f(\epsilon_1) f(\epsilon_2) f(\epsilon_3) [\ln N + 3 \ln h \\ \quad + \ln f(\epsilon_1) f(\epsilon_2) f(\epsilon_3)] \\ = - 3 k N \ln h - k \sum [N h^3 f(\epsilon_1) f(\epsilon_2) f(\epsilon_3) \cdot \ln f(\epsilon_1) f(\epsilon_2) f(\epsilon_3)]. \end{cases}$$

Der Bedingung des stationären Zustandes, d. h.

$$\delta N = \delta E = \delta S = 0$$

genügt, wie sich in bekannter Weise zeigen läßt<sup>1)</sup>, nur die Funktion

$$f(\epsilon) = \alpha' e^{-\beta \epsilon},$$

wenn  $\alpha'$  und  $\beta$  Größen sind, die von den Systembedingungen ( $V, E, N, m$ ) abhängig, von den jeweiligen Werten  $\epsilon$  jedoch unabhängig, also bei der Summierung konstant zu setzen sind. Wir erhalten also schließlich, wenn wir  $\alpha'^3 = \alpha$  setzen, die drei Gleichungen

$$(1a) \quad 1 = h^3 \alpha \sum e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)} = \alpha \sum e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)} \Delta \epsilon_1 \Delta \epsilon_2 \Delta \epsilon_3 \tau^3,$$

$$(2a) \quad \begin{cases} E = N \alpha h^3 \sum (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3) e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)} \\ = N \alpha \sum (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3) e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)} \Delta \epsilon_1 \Delta \epsilon_2 \Delta \epsilon_3 \tau^3, \end{cases}$$

$$(3a) \quad S = - 3 k N \ln h - k N \ln \alpha + k \beta E.$$

Die Berechnung der Entropie  $S$  ist also auf die Bestimmung der Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  zurückgeführt, die ihrerseits durch die Gleichungen (1a) und (2a) gegeben sind. Ihre Auswertung gestaltet sich folgendermaßen:

Es wird

$$(1b) \quad \begin{cases} 1 = \alpha h^3 \left( 1 + \frac{1}{e^{\beta h \nu}} + \frac{1}{e^{2\beta h \nu}} \dots \right)^3 \\ = \alpha h^3 \left( \frac{e^{\beta h \nu}}{e^{\beta h \nu} - 1} \right)^3, \\ E = 3 \alpha h^3 N \left( \frac{e^{\beta h \nu}}{e^{\beta h \nu} - 1} \right)^2 \left( \frac{h \nu}{e^{\beta h \nu}} + \frac{2 h \nu}{e^{2\beta h \nu}} + \frac{3 h \nu}{e^{3\beta h \nu}} \dots \right). \end{cases}$$

1) M. Planck, Wärmestrahlung p. 145; vgl. auch S. Ratnowsky, Ann. d. Phys. 38. p. 637. 1912 und K. Eisenmann, Verh. d. D. Physik. Gesellschaft 14. p. 769. 1912.

Die Summe

$$h\nu \left( \frac{1}{e^{\beta h\nu}} + \frac{2}{e^{2\beta h\nu}} + \frac{3}{e^{3\beta h\nu}} \dots \right) = h\nu \cdot A$$

geht durch die Multiplikation mit  $e^{\beta h\nu}$  über in

$$h\nu \left( 1 + \frac{2}{e^{\beta h\nu}} + \frac{3}{e^{2\beta h\nu}} \dots \right) = h\nu \cdot A e^{\beta h\nu}.$$

Mithin ist

$$A(e^{\beta h\nu} - 1) = 1 + \frac{1}{e^{\beta h\nu}} + \frac{1}{e^{2\beta h\nu}} \dots = \frac{e^{\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu} - 1}.$$

und es wird

$$(2b) \quad E = 3\alpha h^3 N \cdot \left( \frac{e^{\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu} - 1} \right)^3 \cdot \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}.$$

Durch Division von 2b durch 1b folgt

$$E = 3N \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{1}{h\nu} \ln \left( \frac{3Nh\nu}{E} + 1 \right)$$

und aus 1b

$$\alpha = \frac{1}{h^3} \left( \frac{1}{\frac{E}{3Nh\nu} + 1} \right)^3.$$

Dann folgt für die Entropie

$$(3b) \quad S = 3kN \ln \left( \frac{E}{3Nh\nu} + 1 \right) + \frac{kE}{h\nu} \ln \left( \frac{3Nh\nu}{E} + 1 \right)$$

Diese Gleichung stimmt völlig mit der Gleichung (227) p. 153 in Plancks Wärmestrahlung überein. Durch Differentiation nach  $E$  erhält man

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \frac{k}{h\nu} \ln \left( \frac{3Nh\nu}{E} + 1 \right)$$

oder

$$E = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{k}{h\nu} T} - 1},$$

die Plancksche Strahlungsgleichung (für Resonatoren, die nur in einer Richtung schwingen, fällt der Faktor 3 fort), und durch Differentiation nach  $T$  die Einsteinsche Formel für die spezifische Wärme fester Körper bei tiefen Temperaturen. Bei Annahme einer Koppelung der einzelnen Atome dürften

sich aus den obigen Ansätzen auch die Formeln von M. Born und v. Kármán<sup>1)</sup> und P. Debye<sup>2)</sup> ableiten lassen.

Aus der Gleichung (1b) erhält man für den absoluten Nullpunkt ( $\lim E = 0$ )  $\lim \alpha = 1/h^3$ , also aus (3a)  $\lim S = 0$ , d. h. das Nernstsche Wärmetheorem in der Planckschen Formulierung.<sup>3)</sup>

Für große Werte von  $E$ , bzw. hohe Temperaturen, geht (3b) über in

$$S = 3 k N \ln E - 3 k N \ln 3 N - 3 k N \ln h \nu + 3 k N$$

und man erhält durch Differentiation nach  $E$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \frac{3 k N}{E}, \quad E = 3 k N T,$$

d. h. für feste Körper das Dulong-Petitsche Gesetz und für Resonatoren die Strahlungsgleichung von Rayleigh-Jeans. Dasselbe Resultat erhält man naturgemäß, wenn man in den Gleichungen (1a) und (2a) die Summation durch eine Integration ersetzt und sie in der Form

$$1 = \frac{\alpha}{\nu^3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)} d\epsilon_1 d\epsilon_2 d\epsilon_3,$$

$$E = \frac{\alpha}{\nu^3} N \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)} (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3) d\epsilon_1 d\epsilon_2 d\epsilon_3$$

schreibt.

In der Literatur findet man häufig die Bemerkung, daß die statistische Betrachtungsweise ohne Einführung der Quantentheorie mit Notwendigkeit zur Rayleigh-Jeansschen Formel führt (vgl. z. B. neuerdings K. F. Herzfeld, Sitzungsber. der Wiener Akad. 121. Abt. IIa. Okt. 1912. p. 1). Dies scheint mir jedoch nicht richtig zu sein; denn die gewöhnliche Ableitung dieser Formel enthält einen inneren Widerspruch: Bei der Integration setzt man die Elementargebiete unendlich klein, bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit  $W$  dagegen so groß, daß die Zahl der in ihnen enthaltenen Molekeln bzw.

1) M. Born u. v. Kármán, Physik. Zeitschr. 13. p. 297. 1912.

2) P. Debye, Ann. d. Phys. 39. p. 789. 1912.

3) Vgl. O. Sackur, l. c. 34. p. 455, 1911; F. Jüttner, Zeitschr. f. Elektrochem. 17. p. 139. 1911.



Resonatoren groß genug ist, um die Anwendung der Stirlingschen Formel zu rechtfertigen. Rechnet man dagegen durchweg mit unendlich kleinen Elementargebieten, so ist die Zahl  $n$  der in jedem einzelnen vorhandenen Elementarteilchen  $= 0$ , bzw.  $= 1$ , wenn man den Fall, daß zwei oder mehr Resonatoren sich in völlig übereinstimmendem Zustande befinden, als extrem unwahrscheinlich ausschließt. Dann wird aber die Entropie

$$S = k \ln W = k \ln \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} = k \ln N! = \text{const}$$

und es wird

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = 0 \quad \text{oder} \quad T = \infty.$$

Auch der Ansatz  $dn = f(\varepsilon) d\varepsilon$  wäre fehlerhaft, da  $dn$  im Gegensatze zu  $d\varepsilon$  nicht jeden beliebigen kleinen Wert annehmen kann, sondern immer eine ganze Zahl bzw. Null sein muß. Die Rayleigh-Jeanssche Formel ist daher nur als Näherungsformel für hohe Temperaturen zu betrachten.

## 2. Die Entropie der einatomigen idealen Gase.

Die Energie einer einatomigen Gasmolekel setzt sich additiv zusammen aus den drei Energien  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$ , die ihrerseits durch die Gleichungen

$$\varepsilon_1 = \frac{m}{2} \xi^2, \quad \varepsilon_2 = \frac{m}{2} \eta^2, \quad \varepsilon_3 = \frac{m}{2} \zeta^2$$

bestimmt sind;  $m$  ist die Masse des Atoms und  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  sind die drei Geschwindigkeitskomponenten. Wir betrachten  $N$  Molekeln, die sich im konstanten Volumen  $V$  bei konstanter Gesamtenergie  $E$  befinden; dann sei die Wahrscheinlichkeit  $w$ , daß eine Molekel während der Beobachtungszeit  $\Delta t$ , wenn auch nur vorübergehend zwischen je zwei Zusammenstößen eine Energie  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_1 + \Delta \varepsilon_1$  besitzt, wie oben  $w = n/N = f(\varepsilon_1) \Delta \varepsilon_1 \Delta t$ , oder die Zahl  $n$  der Molekeln, die diese Bedingung erfüllt,  $n = N h f(\varepsilon_1)$ . Das Energieintervall  $\Delta \varepsilon_1$ , in welchem sich diese  $n$  Molekeln befinden, ist wiederum  $\Delta \varepsilon_1 = h / \Delta t$ . Wollen wir durch Summierung dieser Gleichungen die Gesamtzahl  $N$  aller Molekeln erhalten, so müssen wir wieder dafür Sorge tragen, daß jede Molekel nur einmal gezählt wird. Wir müssen also die Beobachtungszeit jedesmal so wählen, daß die Molekeln während  $\Delta t = \tau$  keine Geschwindigkeitsänderung, also keinen

Zusammenstoß erleiden;  $\tau$  ist also die Zeit, während welcher sich die Molekeln mit einer Energie zwischen  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_1 + \Delta \varepsilon_1$  im Mittel frei, d. h. ohne Zusammenstoß bewegen. Dann erhalten wir durch Summierung

$$\sum n = N = \sum N f(\varepsilon) \Delta \varepsilon \tau = \sum N \cdot h \cdot f(\varepsilon).$$

Bei der Summierung sind also nicht alle möglichen Werte von  $\varepsilon$  in Rechnung zu setzen, sondern nur die Werte

$$\frac{h}{\tau}, \quad \frac{2h}{\tau}, \quad \frac{3h}{\tau} \dots$$

Im Gegensatz zu der Gleichung (1) p. 71 für die Anzahl der schwingenden Atome ist hier jedoch  $\tau$  keine Stoffkonstante, sondern von Gesamtenergie und Volumen abhängig.<sup>1)</sup>

Ganz ebenso erhalten wir, unter Berücksichtigung derselben Regeln für die Summierung, für die Gesamtenergie der Molekeln die Gleichung

$$E_1 = \sum n \varepsilon_1 = \sum N h \varepsilon_1 f(\varepsilon_1) = \sum N \varepsilon_1 f(\varepsilon_1) \Delta \varepsilon_1 \tau.$$

Unter Berücksichtigung der drei Freiheitsgrade der Bewegung erhalten wir schließlich

$$\begin{aligned} 1 &= h^3 \sum f(\varepsilon_1) f(\varepsilon_2) f(\varepsilon_3) = \sum f(\varepsilon_1) f(\varepsilon_2) f(\varepsilon_3) \Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 \Delta \varepsilon_3 \cdot \tau^3, \\ E &= N h^3 \sum (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) f(\varepsilon_1) f(\varepsilon_2) f(\varepsilon_3) \\ &= N \sum (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) f(\varepsilon_1) f(\varepsilon_2) f(\varepsilon_3) \Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 \Delta \varepsilon_3 \cdot \tau^3. \end{aligned}$$

Im stationären Zustand wird, wie sich leicht zeigen läßt

$$f(\varepsilon_1) f(\varepsilon_2) f(\varepsilon_3) = \alpha e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)}$$

und demnach

$$(4) \quad 1 = \alpha \sum e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)} \Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 \Delta \varepsilon_3 \cdot \tau^3,$$

$$(5) \quad E = \alpha N \sum (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)} \Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 \Delta \varepsilon_3 \cdot \tau^3$$

und die Entropie<sup>2)</sup>

$$(6) \quad S = -3kN \ln h - kN \ln \alpha + k\beta \cdot E.$$

1) Aus diesem Grunde ist die Übertragung der Einsteinschen Formel für die spezifische Wärme der Gase nicht zulässig; vgl. z. B. W. Nernst, Physik. Zeitschr. 1. Nov. 1912. p. 1066 (Anm. b. d. Korrektur).

2) Vgl. p. 72. Es ist hier nur die Wahrscheinlichkeit der Energieverteilung in Rechnung gesetzt, nicht die der Raumverteilung, wie bei Eisenmann l. c. Trotzdem ergibt sich die richtige Abhängigkeit der Entropie vom Volumen.

Die analytische Berechnung der Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  wird jedoch nur dann relativ einfach, wenn man das Energieintervall  $\Delta \varepsilon$  klein gegen die mittlere Energie eines Atoms setzen kann, also für relativ hohe Temperaturen bei großer Gesamtenergie. Dann kann man die Summation näherungsweise ersetzen durch eine Integration<sup>1)</sup> und erhält die Gleichungen

$$(4a) \quad 1 = \alpha \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 \cdot \tau^3,$$

$$(5a) \quad E = N\alpha \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 \cdot \tau^3.$$

Zur Integration berücksichtigen wir

$$\varepsilon_1 = \frac{m}{2} \xi^2, \quad \varepsilon_2 = \frac{m}{2} \eta^2, \quad \varepsilon_3 = \frac{m}{2} \zeta^2,$$

$$d\varepsilon_1 = m\xi d\xi, \quad d\varepsilon_2 = m\eta d\eta, \quad d\varepsilon_3 = m\zeta d\zeta,$$

ferner

$$\xi = \frac{\bar{x}}{\tau}, \quad \eta = \frac{\bar{y}}{\tau}, \quad \zeta = \frac{\bar{z}}{\tau},$$

wenn  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$  die Komponenten des Weges sind, den eine Molekel mit der Geschwindigkeit  $\xi$  ohne anzustoßen im Mittel zurücklegt. Dann wird

$$\tau^3 d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 = m^3 \bar{x} \bar{y} \bar{z} d\xi d\eta d\zeta,$$

wobei die  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$  noch Funktionen der  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  sind. Zur Integration setzen wir einen Mittelwert von  $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$  vor das Integral und berücksichtigen, daß dieser Mittelwert das Volumen ist, welches jede einzelne Molekel im Mittel durchlaufen kann, ohne einen Zusammenstoß, d. h. eine Geschwindigkeitsänderung zu erleiden, also unter Vernachlässigung des Eigenvolumens der

---

1) Über das Resultat der Summation und die daraus resultierende Zustandsgleichung der Gase bei extrem tiefer Temperatur hoffe ich in einer späteren Arbeit berichten zu können. Die im folgenden abzuleitenden Gleichungen sind daher nur Näherungsformeln für höhere Temperaturen; allerdings ist ihr Gültigkeitsbereich erfahrungsgemäß ein ungleich größerer als der der Rayleigh-Jeansschen Gleichung (vgl. p. 74).

Molekeln  $= V/N$  ist ( $V$  ist das Gesamtvolumen des Gases). Demnach erhalten wir

$$(4b) \quad 1 = \frac{\alpha V m^3}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta,$$

$$(5b) \quad E = \frac{\alpha V m^4}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) e^{-\frac{\beta m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta.$$

Da die Geschwindigkeitskomponenten von  $-\infty$  bis  $+\infty$  variieren können, und da für die Wahrscheinlichkeitsbetrachtung eine Molekel von einer anderen, die gleiche Energie, aber entgegengesetzte Bewegungsrichtung besitzt, unterschieden werden soll, so sind die Integrationsgrenzen entsprechend zu verändern, wie dies in den Gleichungen (4b) und (5b) geschehen ist. Nunmehr erhalten wir durch Integration

$$(4c) \quad 1 = \frac{\alpha V m^3}{N} \left( \frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2},$$

$$(5c) \quad E = \frac{3\alpha V m^3}{2\beta} \left( \frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2}$$

und hieraus

$$\beta = \frac{3N}{2E}, \quad \alpha = \frac{N}{V} \left( \frac{3N}{4\pi m E} \right)^{3/2}$$

und für die Entropie schließlich die Gleichung

$$(6c) \quad \left\{ \begin{aligned} S &= \frac{3}{2} k N \ln E + k N \ln V - k N \ln N - \frac{3}{2} k N \ln \left( \frac{3N}{4\pi m} \right) \\ &\quad - 3 k N \ln h + \frac{3}{2} k N. \end{aligned} \right.$$

Dieser Ausdruck ist mit der auf p. 967 der I. Abh. abgeleiteten Gleichung für  $S$  identisch, wenn wir dort das Elementargebiet  $d\sigma = N h^3 / m^3$  setzen (vgl. I. p. 974 Gleichung (17) und II. p. 409, Gleichung (6)). Er unterscheidet sich von Gleichung (4) p. 408, Abh. II durch die Größe  $k N \ln N - k N$ , was durch die veränderte Definition der Gesamtwahrscheinlichkeit  $W$  bedingt ist. Die soeben gegebene Ableitung ergibt also ohne Benutzung der Sommerfeld-Planckschen Hypothese die Abhängigkeit des Elementargebietes von der universellen Konstante  $h$ , sowie die Proportionalität mit der Atomzahl  $N$ .

### 3. Chemische Konstanten und Dampfdruck der einatomigen Gase.

Die empirische Richtigkeit der Gleichung (6c) kann durch Berechnung der chemischen Konstanten  $C$  der einatomigen Gase und der Dampfdrucke von Quecksilber und Argon aus den vorhandenen thermischen Daten erwiesen werden. Zu diesem Zwecke setzen wir zunächst in bekannter Weise

$$hN = R, \quad E = \frac{3}{2} RT, \quad c_v = \frac{3}{2} R$$

und das Molekulargewicht

$$M = mN$$

und erhalten

$$\begin{aligned} S &= c_v \ln T + R \ln V + S' \\ &= c_v \ln T + R \ln V + \frac{3}{2} R \ln R - 4 R \ln N + \frac{3}{2} R \ln 2\pi \\ &\quad - 3 R \ln h + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{3}{2} R. \end{aligned}$$

Die chemische Konstante  $C$  ist gegeben durch<sup>1)</sup>

$$C = \frac{S' - c_p + R \ln R}{2,3 R},$$

also

$$C = \frac{5}{2} \log R - 4 \log N + \frac{3}{2} \log 2\pi + \frac{3}{2} \log M - 3 \log h - 0,434.$$

Setzen wir in C.G.S.-Einheiten<sup>2)</sup>

$$R = 8,31 \cdot 10^7, \quad \log R = 7,920,$$

$$N = 6,175 \cdot 10^{23}, \quad \log N = 23,791,$$

$$h = 6,548 \cdot 10^{-27}, \quad \log h = -26,184,$$

so erhalten wir für einatomige Gase

$$C = 3,951 + 1,5 \log M$$

ebenfalls in absoluten Einheiten. Drücken wir den Dampfdruck, dessen Logarithmus durch  $C$  bestimmt wird in mm Hg oder in Atmosphären aus, so muß der obige Wert von  $C$  vermindert

1) Vgl. z. B. O. Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik p. 322. 1912, sowie die nachträgliche Berichtigung hierzu; ferner M. Planck, Thermodynamik 3. Aufl. p. 274, Gleichung (267), in der  $a = R \cdot C$  ist.

2) M. Planck, Wärmestrahlung p. 162.

werden um  $\log 1,33 \cdot 10^3$  bzw.  $\log 1,013 \cdot 10^6$ , d. h. um  $+3,125$  bzw.  $6,006$ .

Wir erhalten also für  $C$  (in mm Hg) die Gleichung

$$C = +0,826 + 1,5 \log M$$

und für  $C$  (in Atmosphären) die Gleichung

$$C = -2,055 + 1,5 \log M.$$

Daraus erhalten wir für einatomige Gase folgende Tabelle:

Gas	$M$	$C$ (mm)	$C$ (Atm.)
Helium . . .	4	+1,73	-1,15
Neon . . . .	20,2	+2,78	-0,10
Argon . . . .	40	+3,23	+0,35
Krypton . . .	83	+3,70	+0,82
Xenon . . . .	127	+3,98	+1,10
Quecksilber . .	200,6	+4,28	+1,40

H. Tetrode<sup>1)</sup> hat kürzlich für die chemische Konstante  $C$  der einatomigen Gase (in mm Hg) die Gleichung

$$C = 1,45 + 1,5 \log M$$

gegeben. Er erhielt dieselbe dadurch, daß er das Elementargebiet  $d\sigma = z \cdot h$  setzte und nachträglich aus der Dampfdruckkurve des Quecksilbers (Interpolationsformel von Hertz) feststellte, daß  $z$  nahezu gleich 1 ist. Die Differenz unserer Zahlenwerte erklärt sich zum Teil dadurch, daß die Gleichung für die Entropie bei Tetrode um  $kN$  größer ist, als bei mir. Dies dürfte jedoch nur einen Unterschied von 0,43 bedingen; der Rest von 0,2 wird anscheinend durch einen Rechenfehler bei Tetrode veranlaßt.

Die Berechnung des Dampfdruckes einer Flüssigkeit oder eines festen Stoffes aus  $C$  gestaltet sich mit Benutzung des Nernstschen Wärmetheorems folgendermaßen: Der Dampfdruck  $p$  bei der Temperatur  $T$  ist gegeben durch

$$(7) \log p = -\frac{L}{2,3 RT} + \frac{c_p}{R} \log T - \frac{1}{2,3 R} \int_0^T \frac{c}{T} dT + C + \frac{c_p}{2,3 R} \cdot ^{2)}$$

1) H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38. p. 434 und die Berichtigung l. c. 39. p. 255 1912.

2) z. B. I, p. 965.

$L$  ist die Verdampfungswärme bei der Temperatur  $T$ ,  $c$  die spezifische Wärme der Flüssigkeit bzw. des festen Stoffes,  $c_p$  die konstante spezifische Wärme des Dampfes. Ferner ist

$$\frac{dL}{dT} = c_p - c,$$

also läßt sich  $L$  für beliebige Temperaturen aus der bei  $T_1$  bekannten Wärme  $L_1$  berechnen nach

$$L_1 - L = \int_T^{T_1} (c_p - c) dT.$$

Ist das Intervall  $T_1 - T$  nicht sehr groß, und liegt es bei nicht zu tiefen Temperaturen, so können wir erfahrungsgemäß nicht nur  $c_p$ , sondern auch  $c$  innerhalb dieses Gebietes konstant setzen und erhalten (vgl. auch H. Tetrode l. c.)

$$L = L_1 - c_p(T_1 - T) + c(T_1 - T),$$

also

$$(7a) \quad \left\{ \begin{aligned} \log p &= -\frac{L_1}{2,3 R T} + \frac{c_p T_1}{2,3 R T} - \frac{c T_1}{2,3 R T} + \frac{c_p}{R} \log T \\ &\quad - \frac{1}{2,3 R} \int_0^T \frac{c}{T} dT + C + \frac{c}{2,3 R}, \\ &= -\frac{L_1 + (c - c_p) T_1}{2,3 R T} + \frac{c_p}{R} \log T \\ &\quad - \frac{1}{2,3 R} \int_0^T \frac{c}{T} dT + C + \frac{c}{2,3 R}. \end{aligned} \right.$$

Für Flüssigkeiten ist

$$\int_0^T \frac{c}{T} dT$$

bisher noch nicht bekannt. Man kann diesen Ausdruck dann ersetzen durch

$$\int_0^T \frac{c}{T} dT = \int_0^{T_0} \frac{c'}{T} dT + \frac{W}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{c}{T} dT,$$

wenn  $c'$  die spezifische Wärme der festen Phase,  $T_0$  der Schmelzpunkt und  $W$  die Schmelzwärme bedeutet, und erhält schließlich, wenn man  $c$  auch zwischen  $T_0$  und  $T$  konstant setzt,

$$\log p = - \frac{L_1 + (c - c_p) T_1}{2,3 R T} + \frac{c_p}{R} \log T \\ - \frac{1}{2,3 R} \int_0^{T_0} \frac{c'}{T} dT - \frac{W}{2,3 R T_0} - \frac{c}{R} \log \frac{T}{T_0} + C + \frac{c}{2,3 R}.$$

Für Quecksilber sind nunmehr alle Größen der rechten Seite bekannt. Es ist

$$L_1 = 200,6 \cdot 67,8 = 13600 \text{ cal bei } 357^\circ \text{ C.} = 630^\circ \text{ abs.}^1)$$

$$c_p = \frac{5}{2} R = 4,97.$$

$$c = 200,6 \cdot 0,033 = 6,62 \text{ (zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt}^2)).$$

$$T_0 = 234^\circ \text{ abs.}$$

$$W = 554,5 \text{ cal.}^3)$$

$$c' \text{ zwischen } 0^\circ \text{ abs. und } T_0$$

$$= 1,5 R \left[ \left( \frac{97}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{97}{T}}}{e^{\frac{97}{T}} - 1} + \left( \frac{48,5}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{48,5}{T}}}{e^{\frac{48,5}{T}} - 1} \right] + 21 \cdot 10^{-5} \sqrt{T}.^4)$$

Mithin ist

$$\frac{1}{2,3 R} \int_0^{T_0} \frac{c_1}{T} dT = \frac{1,5}{2,3} \left[ \frac{97}{234} \cdot \frac{e^{\frac{97}{234}}}{e^{\frac{97}{234}} - 1} - \ln \left( e^{\frac{97}{234}} - 1 \right) \right. \\ \left. + \frac{97}{468} \cdot \frac{e^{\frac{97}{468}}}{e^{\frac{97}{468}} - 1} - \ln \left( e^{\frac{97}{468}} - 1 \right) \right] \\ + \frac{1}{2,3 R} \cdot \frac{2}{3} \cdot 21 \cdot 10^{-5} \cdot T_0^{3/2}, \\ = 2,95,$$

ferner  $C$  (in mm) = 4,28 (p. 80),

1) W. Kurbatoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 43. p. 104. 1903.

2) Die Änderung in der Nähe des Schmelzpunktes ist vernachlässigt.

3) F. Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. 17. p. 5. 1911.

4) W. Nernst, Ann. d. Phys. 36. p. 431. 1911.



also

$$\begin{aligned}\log p &= -\frac{13600 + 1040}{4,57 T} + 2,5 \log T - 3,335 \log T - 2,95 \\ &\quad - 0,518 + 3,335 \cdot 2,37 + 4,28 + 1,45, \\ &= -\frac{3200}{T} - 0,835 \log T + 10,16.^1)\end{aligned}$$

Die folgende Tabelle enthält den Vergleich der nach dieser Formel berechneten Werte mit den experimentell gefundenen.

° C.	log p berechnet	log p gefunden
0	-3,60	-3,73
30	-2,47	-2,52
50	-1,87	-1,89
100	-0,59	-0,55
200	+1,13	+1,23
300	+2,25	+2,39
360	+2,75	+2,89

Die Übereinstimmung ist besonders in dem Gebiet zwischen 30 und 200°, in welchem die spezifische Wärme des flüssigen Quecksilbers praktisch konstant gleich 0,033 ist, vorzüglich. Hertz gibt für den Dampfdruck des Hg die Formel

$$\log p = -\frac{3342}{T} - 0,847 \log T + 10,59.$$

Das erste und dritte Glied sind empirisch aus der Dampfdruckkurve abgeleitet. Unsere theoretisch gewonnene Formel würde in die Hertzsche Formel übergehen, wenn man annimmt, daß die Verdampfungsweisen am Siedepunkt etwas größer als 67,8 cal ist, und daß die spezifische Wärme des festen Hg bei extrem tiefen Temperaturen etwas kleiner ist, als sie aus der Nernst-Lindemannschen Formel extrapoliert werden kann. Da der kleinste experimentell bestimmte

1) Die entsprechende Gleichung in der vorläufigen Mitteilung, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 14. p. 958. 1912 ist durch einen kleinen Fehler entstellt.

Wert der Atomwärme noch ca. 2,5 beträgt, so ist dies wohl möglich.

### Der Dampfdruck von Argon.

Für Argon sind die zur Berechnung der Dampfdruckformel erforderlichen thermischen Daten zwar nicht kalorimetrisch bestimmt worden, doch lassen sie sich mit wahrscheinlich hinreichender Genauigkeit abschätzen. Die Verdampfungswärme des festen Argons bei 82° abs. folgt aus den Dampfdruckmessungen von Ramsay und Travers<sup>1)</sup> zu ca. 1600 cal, die spezifische Wärme des festen Argons bei tiefen Temperaturen kann man aus der Nernst-Lindemannschen Formel berechnen, wenn man nach Lindemann die Schwingungszahl  $\nu$  aus dem Schmelzpunkte  $T_0$  und dem Atomvolumen  $v_0$  berechnet, nämlich

$$\nu = 2,8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_0}{M r_0^{2/3}}}.$$

Dann folgt aus  $T_0 = 85$  und  $v_0 = \text{ca. } 1,5 \beta \nu = 65$ .

Setzen wir die spezifische Wärme des festen Argons in der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunktes gleich ca. 6,0, so erhalten wir aus Gleichung (7) p. 80 für den Dampfdruck des festen Argons die Gleichung (in mm)

$$\begin{aligned} \log p = & -\frac{1600}{4,57 T} + 2,5 \log T - \frac{1,5}{2,3} \left[ \frac{65}{T} \cdot \frac{e^{\frac{65}{T}}}{e^{\frac{65}{T}} - 1} \right. \\ & \left. - \ln \left( e^{\frac{65}{T}} - 1 \right) + \frac{32,5}{T} \cdot \frac{e^{\frac{32,5}{T}}}{e^{\frac{32,5}{T}} - 1} - \ln \left( e^{\frac{32,5}{T}} - 1 \right) \right] \\ & + 3,23 + 1,09, \\ \log p = & -\frac{350}{T} + 2,5 \log T - \frac{1,5}{2,3} \left[ \right] + 4,32. \end{aligned}$$

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **38**. p. 670. 1901. Vgl. auch G. Rudolf, Ann. d. Phys. **31**. p. 416. 1910.

Daraus berechnet sich z. B.

$T$	$\log p$ ber.	$\log p$ gef. <sup>1)</sup>
81,7°	2,74	2,61
83,0	2,85	2,72

Die Übereinstimmung ist wiederum so gut, wie man es bei der Unsicherheit der kalorimetrischen Daten nur erwarten kann.

#### Zusammenfassung.

In der vorstehenden Abhandlung habe ich die vollständigen Gleichungen für die Energie und Entropie der idealen einatomigen festen Körper (Resonatoren) und der einatomigen Gase von einem einheitlichen Gesichtspunkte abgeleitet und, soweit wie es heute möglich ist, an der Erfahrung bestätigt. In diesen Gleichungen treten nur die universellen Konstanten  $N$ ,  $k$  und  $h$  sowie die individuellen Konstanten  $\nu$  (Schwingungszahl, für feste Körper) und  $M$  (Molekulargewicht, für Gase) auf. Zu ihrer Ableitung erwies es sich im Gegensatz zu der älteren, von Planck begründeten Darstellungsweise nicht als notwendig, der Energie oder der Wirkung eine atomistische Struktur beizulegen. Es genügte vielmehr eine schärfere Fassung des (physikalischen) Wahrscheinlichkeitsbegriffes, und zwar durch die fast selbstverständliche Annahme, daß das Eintreten eines Ereignisses um so wahrscheinlicher wird, je länger man auf dieses Eintreffen wartet, und daß daher ein auch extrem unwahrscheinliches, aber mögliches Ereignis nach unendlich langer Zeit mit endlicher Wahrscheinlichkeit eintritt.

Die grundlegenden Hypothesen, die ich demnach im Anschluß und in Erweiterung der älteren statistischen Methoden benutzt habe, lassen sich dann folgendermaßen zusammenfassen:

Befinden sich  $N$  Elementarteilchen in einem abgeschlossenen Raume bei konstanter Gesamtenergie, so ist die Entropie dieses Systems proportional dem Logarithmus der Gesamtwahrscheinlichkeit der Energieverteilung auf die Elementarteilchen, also  $S \sim \ln W$ ; die Einzelwahrscheinlichkeit, daß irgend Teilchen

---

1) Ramsay u. Travers, l. c.

während einer unendlich langen Zeit, wenn auch vorübergehend, die Einzelenergie  $\varepsilon$  annimmt, ist im stationären Zustand proportional der Funktion  $\alpha e^{-\beta \varepsilon}$ ;  $\alpha$  und  $\beta$  sind nur von Zahl und Art der Elementarteilchen, sowie von dem Volumen  $V$  und der Gesamtenergie  $E$ , also von den Systembedingungen abhängig. Schreibt man diese beiden Proportionalitätsbedingungen in der Form von Gleichungen, also

$$S = k \ln W \quad \text{und} \quad w = h \alpha e^{-\beta \varepsilon},$$

so hängen die beiden Proportionalitätskonstanten  $k$  und  $h$  lediglich von dem Maßsystem ab, in welchem man die experimentell bestimmbaren Bedingungen des Systems angibt.<sup>1)</sup> Die Zerlegung der Konstanten  $h$  in die beiden Faktoren  $\Delta \varepsilon$  und  $\Delta t$  ist lediglich eine *Rechenoperation*, die zur Auswertung der Größen  $\alpha$  und  $\beta$  erforderlich ist.

Breslau, Oktober 1912.

---

1) Vgl. M. Planck, *Wärmestrahlung* p. 164.

(Eingegangen 19. Oktober 1912.)

---