

Verlauf; dies scheint auf eine symmetrische Folge von Bandenlinien hinzudeuten.

Kohlenstoff, der ein Bandenspektrum mit sehr engen Bandenlinien besitzt, zeigt die Köpfe der Banden weniger scharf als die vorangehenden Fälle des Hg und Mg. Auch die Bandenköpfe von C zeigen aber Interferenzen und zwar sind diese, wie besonders bei 4216 und 4197 erkennbar ist, sowohl nach rechts oben wie nach rechts unten schräg fortgesetzt; dies entspricht dem Umstande, daß die Köpfe zu *Mehrfachserien* gehören.

Dem Abstand zweier Interferenzmaxima entspricht hier im Blau 0,16, im Violett 0,15 Å.-E. Demnach lassen sich die einzelnen Bandenlinien, die zu derselben Serie gehören, quantitativ in eindeutiger Weise an Hand der schrägen Linien der Moirémuster erst zuordnen, wenn ein stärker auflösender Prismenapparat, als er hier zur Verfügung stand, oder ein gutes Gitter oder *mehrere* planparallele Platten angewendet werden.

(Eingegangen 7. Juli 1921.)

4. *Ableitung des Dissoziationsgleichgewichtes aus der Quantentheorie und darauf beruhende Berechnung der chemischen Konstanten; von P. Ehrenfest und V. Trkal.¹⁾*

Einleitung.

Das Nernsttheorem, die Theorie der spezifischen Wärme der festen Körper, des Dampfdruckes und des Dissoziationsgleichgewichtes müssen ihre gemeinsamen Wurzeln haben in den allgemeinen Grundlagen der statistischen Mechanik und in der Quantenhypothese. O. Stern²⁾ und H. Tetrode³⁾ haben gezeigt, wie man aus dem Nernsttheorem mit Hilfe der Einsteinschen Formel für die spezifische Wärme fester Körper und einer (kinetisch abgeleiteten) Dampfdruckformel für hohe Temperaturen die chemischen Konstanten (und damit das Dissoziationsgleichgewicht) berechnen kann. Trotz der großen Vorzüge dieses Verfahrens muß das Bedürfnis lebendig bleiben, die chemischen Konstanten und das Dissoziationsgleichgewicht mehr direkt zu berechnen durch Betrachtung der warmen Gase allein, ohne Heranziehung eines Kreisprozesses, der Kondensation, Abkühlung der Kristalle bis zum absoluten Nullpunkt, chemischer Umsetzung bei $T = 0$, Erwärmung der neu geformten Kristalle und Verdampfung bei hoher Temperatur benutzt.

Aus diesem Bedürfnis erklärt sich, daß man auch nach Erscheinen der Arbeit von O. Stern (1913) immer wieder danach getrachtet hat, die älteren Berechnungsweisen der chemischen Konstanten, die O. Sackur⁴⁾ im Jahre 1911—1913

1) Verkürzter Auszug aus der gleichnamigen Abhandlung im Versl. Ak. Amsterd. 28. (II) 1920 (= Proceed. Amsterdam 23. S. 162. 1920).

2) O. Stern, Phys. Ztschr. 14. S. 629. 1913.

3) H. Tetrode, Verslag Kon. Ak. v. Wetensch, Amsterdam 23. (II). S. 1110. 1915; Proceedings Amsterdam 17. S. 1167. 1915 (im weiteren zitiert als „Abhandlung II“).

4) O. Sackur, Ann. d. Phys. 36. S. 958. 1911; 40. S. 958. 1913; Nernst-Festschrift S. 405. 1912.

und H. Tetrode¹⁾ im Jahre 1912 gegeben haben, zu verbessern. Man betrachtet hierbei ein Gas von N gleichen Molekülen im Volumen V bei der Temperatur T , berechnet statistisch vermittels der einen oder anderen Formulierung der Quantenhypothese die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit W “ und behauptet durch die Vergleichung von $r \log W$ mit der thermodynamischen Entropie des Gases die in der Entropie unbestimmt bleibende Konstante eindeutig festlegen zu können. Es ist kein Zufall, daß dabei stets wieder derselbe Punkt dunkel bleibt²⁾: nämlich, wie man in die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit W “ ein N^{-N} (Sackur) oder ein $(N!)^{-1}$ (Tetrode, I) hineinpressen kann, um einen brauchbaren Wert für die Entropie zu erhalten. *Eine wirklich durchsichtige Festlegung der Abhängigkeit von N ist eben nur dadurch zu erhalten, daß man N durch einen reversiblen Prozeß verändert und dann die Wahrscheinlichkeitsquotienten mit den entsprechenden Entropiedifferenzen vergleicht.* Will man nicht Kondensation und Verdampfung heranziehen (Stern und Tetrode, II), sondern allein mit Gasen arbeiten, so wird man also ein *Gasgemisch* betrachten müssen und die *Molekülzahlen* N_1, N_2, \dots, N_j der verschiedenen Gase durch Dissoziation verändern lassen.

Erinnert man sich an das eigentliche Ziel, dem man bei der Berechnung der chemischen Konstanten nachstrebt: Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes, so gelangt man schließlich zu folgender Formulierung des Problems: Betrachte X, Y, Z, \dots Atome verschiedener Elemente, eingeschlossen in ein Volum V und ausgestattet mit der Energie E . Sie können sich auf sehr viel verschiedene Weise zu Molekülen verschiedener Sorten assoziieren. *Bestimme mit Hilfe der Quantentheorie unmittelbar, welche der verschiedenen Dissoziationszustände relativ die größte Wahrscheinlichkeit besitzt.*

Wir lösen dieses Problem mit Hilfsmitteln aus der statistischen Mechanik und Quantentheorie, die wir in §§ 2, 4 darlegen. Vergleicht man die so erhaltenen Dissoziationsgleichungen mit den entsprechenden der Thermodynamik, so

1) H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38. S. 434. 1912 (im weiteren zitiert als („Abhandlung I“).

2) Vgl. § 9.

erhält man die Werte für die daselbst auftretenden Verbindungen der chemischen Konstanten (§ 6).

Unsere Darstellung beseitigt, wie wir hoffen, jeden Rest von Undeutlichkeiten bezüglich des Auftretens von $N_1! N_2! \dots$. Dies schien uns nur dadurch erreichbar, daß man bei den kombinatorischen Rechnungen nicht bei den *Molekülzahlen* stehen bleibt, sondern bis auf die *Atome* zurückgreift. Nur so kann man für die Berechnung der relativen Wahrscheinlichkeit verschiedener Dissoziationszustände (veränderliche Molekülzahlen N_1, N_2, \dots, N_j) eine ruhende, gemeinsame Basis schaffen: den Phasenraum von $6' (X + Y + Z)$ Dimensionen (§ 4).

Diese Vertiefung der kombinatorischen Rechnung durch Zurückgehen auf die Atome ergab noch folgendes Ergebnis: In dem Faktor, den die Permutation der *Atome* gleicher Sorte liefert

$$\text{(vgl. Gl. (18)) } \frac{X! Y! Z!}{N_1! N_2! \dots N_j! \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \dots \sigma_j^{N_j}},$$

treten nicht nur $N_1! N_2! \dots N_j!$, sondern auch die „Symmetriezahlen“ der Moleküle $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_j$ (vgl. Gl. (6), § 3) auf. Sie beeinflussen das Dissoziationsgleichgewicht.

Dementsprechend müßte also der Zahlenwert der chemischen Konstante eines Moleküls nicht nur von der Masse und den Trägheitsmomenten, sondern auch von der „Symmetriezahl“ des Moleküls abhängen (vgl. Gl. (46), § 6).

§ 1. Vollerregte und unerregte Freiheitsgrade.

Die *thermodynamische* Theorie des Dissoziationsgleichgewichtes operiert mit Molekülen, die im betrachteten Temperaturgebiet *konstante spezifische Wärmen* besitzen, d. h. eventuelle Veränderungen der spezifischen Wärmen werden in den Rechnungen vernachlässigt. Ohne diese Vernachlässigung würden die Ausdrücke für die Entropie und Energie des Gasgemisches überhaupt nicht jene Form besitzen, welche der Definition des Begriffes der „chemischen Konstanten“ zugrunde liegt.¹⁾

1) Vgl. die Ausdrücke für Energie und Entropie im § 5 und in Planck, Thermodynamik §§ 237–241.

In einer *kinetischen* Theorie des Dissoziationsgleichgewichtes müssen also analoge Annahmen oder Vernachlässigungen zugelassen werden, falls man zu einer kinetischen Interpretation der chemischen Konstanten gelangen will.

Wir werden uns in unseren Rechnungen die folgenden Annahmen gestatten:

I. Die translatorischen Bewegungen der Moleküle und auch ihre rotatorischen Bewegungen¹⁾ (ausgenommen die unter IIa aufgezählten) werden in der Rechnung so behandelt, als ob sie keinerlei Quantenbeschränkungen unterworfen wären²⁾ („vollerregte Freiheitsgrade“).

II. Für die Rechnungen werden dagegen als abwesend angesehen³⁾:

a) Die Rotation zweiatomiger Moleküle rund um ihre Symmetrieachse und jede Rotation einatomiger Moleküle.

b) Innere Bewegungen der Atome im Molekül⁴⁾ („unerregte Freiheitsgrade“).

Bemerkung. Entsprechend der „ersten“ Quantentheorie von Planck haben wir hier vorläufig als tiefste Quantenstufe

1) Wir schließen also für den speziellen Zweck unserer Darlegung solche Fälle aus, in denen eine rotatorische Bewegung sich gerade in dem Zwischengebiet des „Halberregtseins“ befindet. Ihre Berücksichtigung würde veränderliche spezifische Wärme in die Rechnung bringen (vgl. Nernst, Theor. u. exp. Grundlagen d. neuen Wärmesatzes, S. 136 unten, S. 137 oben).

2) D. h. wir approximieren für diese Freiheitsgrade alle Summen über konsekutive Quantenstufen durch die entsprechenden $\int f d q d p$.

3) D. h. für diese Freiheitsgrade beschränken wir uns bei der Berechnung der Summe auf die niedrigste Quantenstufe.

4) Diese Annahme liegt allen bisherigen Ableitungen der chemischen Konstanten für zwei- oder mehratomige Moleküle zugrunde, denn stets beschränkte man sich dabei auf „starre“ Moleküle. Da wir hier direkt die Dissoziation der Moleküle betrachten, fällt diese Annahme mehr auf: Die Moleküle müssen sich doch erst allmählich auflockern, ehe sie dissoziieren können. Nun rechnen wir in der Tat so, als ob wir die folgende extreme Annahme machten: entweder befindet sich jeder innere Freiheitsgrad des Moleküls auf seiner niedrigsten Quantenstufe oder das Molekül ist bereits dissoziiert. Doch dies ist nur als rechnerische Approximation gemeint, ganz analog, wie man in den thermodynamischen Ableitungen den veränderlichen Beitrag vernachlässigt, den eine solche „Auflockerung“ der Moleküle zur spezifischen Wärme liefern würde.

stets die von *Null* Quanten angenommen. Die Untersuchungen von N. Bohr (On the Quantum Theory of line-spectra. Part II. D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, Naturvidensk. og mathem. Afd., 8. Raekke IV, 1, 1918, Kobenhavn S. 75) machen wahrscheinlich, daß als tiefste Quantenstufe für viele Fälle die von der Quantenzahl *Eins* gelten muß. Entsprechende Modifikationen (speziell auch die Mitberücksichtigung der kinetischen Energie neben der potentiellen) dürfen sich aber nötigenfalls unschwer einführen lassen.

§ 2. Der Phasenraum eines Moleküls (μ -Raum). Das μ -Gewicht $\{\mu\}$.

Besteht ein Molekül aus ξ, η, ζ Atomen, z. B. drei verschiedenen chemischen Elementen, so läßt sich eine Phase durch $6 (\xi + \eta + \zeta)$ Cartesischen Koordinaten und Momente festlegen, also auch durch einen Bildpunkt in einem $6 (\xi + \eta + \zeta)$ -dimensionalen „ μ -Raum“ (Phasenraum des Moleküls). Wegen der Annahmen IIa und IIb des vorigen Paragraphen ist aber der Phasenpunkt des Moleküls („ μ -Punkt“), so lange das Molekül nicht dissoziiert ist, auf ein Teilgebiet des „ μ -Raumes“ beschränkt, und zwar auf ein 2×6 , 2×5 oder 2×3 -dimensionales Gebiet, je nachdem, ob das Molekül mehr-, zwei- oder einatomig ist.

Beschränken wir uns einen Augenblick auf den Fall eines mehratomigen Moleküls ($\xi + \eta + \zeta$ -Atome), so läßt sich dieses Teilgebiet folgendermaßen beschreiben: Wegen der Starrheit des Moleküle lassen sich die $3 (\xi + \eta + \zeta)$ Cartesischen Koordinaten der Atome ausdrücken durch sechs Koordinaten q_1, q_2, \dots, q_6 , die die Lage und Orientation des Moleküls festlegen. Analog sind die Cartesischen Momente der Atome durch die zu q_1, q_2, \dots, q_6 gehörigen Momente p_1, p_2, \dots, p_6 bestimmt. Lassen wir entsprechend der Annahme I des vorigen Paragraphen die q_1, \dots, p_6 innerhalb irgendwelcher Spielräume kontinuierlich verändern, so beschreibt der „ μ -Punkt“ innerhalb des $6 (\xi + \eta + \zeta)$ -dimensionalen „ μ -Raumes“ ein Stück einer „Fläche“ von zwölf Dimensionen, und die q_1, \dots, p_6 spielen die Rolle von krummlinigen Parametern auf der „Fläche“:

Als „ μ -Gewicht“ $\{\mu\}$ dieses Gebietes definieren¹⁾ wir folgende Größe:

$$(1) \quad \{\mu\} = h^{3(\xi + \eta + \zeta) - 6} f \dots f d q_1 \dots d q_6 d p_1 \dots d p_6,$$

die Integrale erstreckt über den gewählten Spielraum.

In den späteren Anwendungen (§ 4) wird das Molekül translatorisch das ganze Volumen V eines Gefäßes zu durchstreichen haben und ebenso alle Drehorientationen. Führt man dementsprechend die Integrale über die q 's aus, so erhält man:

$$(2) \quad \{\mu\} = h^{3(\xi + \eta + \zeta) - 6} V \cdot 4\pi \cdot 2\pi \cdot f \dots f d p_1 \dots d p_6.$$

Die entsprechenden Ausdrücke für zwei- und einatomige Moleküle lauten:

$$(3) \quad \{\mu\} = h^{3(\xi + \eta + \zeta) - 5} V \cdot 4\pi \cdot f \dots f d p_1 \dots d p_5$$

$$(4) \quad \{\mu\} = h^{3(\xi + \eta + \zeta) - 3} V \cdot f \dots f d p_1 \dots d p_3.$$

In (3) ist $\xi + \eta + \zeta = 2$ und in (4) gleich eins; um aber in den späteren Rechnungen (§ 4) möglichst symmetrische Formeln zu erhalten, haben wir dem Exponenten von h die obige Form gelassen.

§ 3. Die Struktur des betrachteten Gasgemisches.

In ein Gefäß von Volumen V bringen wir X, Y, Z Atome von z. B. drei verschiedenen chemischen Elementen (Atommassen m_ξ, m_η, m_ζ). Diese Atome können sich auf sehr verschiedene Weise zu Molekülen assoziieren; in einem bestimmten Augenblick mögen anwesend sein j verschiedene Molekülsorten; ein Molekül von der i -ten Sorte bestehe aus ξ_i, η_i, ζ_i -Atomen und besitze die Masse, Trägheitsmomente und potentielle Energie:

$$(5) \quad M_i; P_i, Q_i, R_i; \chi_i.$$

Die zunächst willkürliche Konstante in χ_i fixieren wir durch folgende Festsetzung:

Wir schreiben den Atomen die potentielle Energie Null zu, wenn sie vollständig voneinander getrennt sind; χ_i ist dann also eine *negative* Zahl, nämlich entgegengesetzt gleich der

1) Vgl. die Erläuterung dieser Definition an einem einfachen Beispiel („Ergänzende Noten“, I) in der Originalabhandl. *Proceed. Amst.* I. c.

Arbeit, die die Atome abgeben, wenn sie sich zum Molekül vereinigen.

Es kann vorkommen, daß ein Molekül Dank der speziellen Verteilung der gleichsortigen Atome in ihm mehrere völlig äquivalente Drehorientationen zuläßt; ihre Anzahl nennen wir die

$$(6) \quad \text{Symmetriezahl } \sigma_i$$

des Moleküls. (So würde z. B. für J_2 die Zahl $\sigma = 2$ sein, für CH_4 (Methan) $\sigma = 12$).

Schließlich bezeichnen wir mit f_i die Zahl der vollerregten Freiheitsgrade des Moleküls: also ist

$$(7) \quad f_i = 3, 5, 6,$$

je nachdem es sich um ein-, zwei- oder mehratomige Moleküle handelt.

Die Anzahl der Moleküle verschiedener Sorten N_1, N_2, \dots, N_j sind gebunden an die Gleichungen:

$$(8) \quad \sum_1^j N_i \xi_i = X, \quad \sum_1^j N_i \eta_i = Y, \quad \sum_1^j N_i \zeta_i = Z,$$

d. h. bei veränderlicher Dissoziation verändern wohl N_1, N_2, \dots, N_j und auch die totale Anzahl der Moleküle

$$(9) \quad N = \sum_1^j N_i,$$

aber nicht die Atomzahlen X, Y, Z .

Die totale Energie des Gasgemisches ist gegeben durch

$$(10) \quad E = K + \sum N_i \chi_i,$$

wo K die totale kinetische Energie aller Moleküle ist.

Bei der thermodynamischen Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes (§ 6) werden wir mit den molaren, statt den molekularen Größen rechnen. Die Zahl von Avogadro sei bezeichnet mit

$$(11) \quad \mathfrak{N}.$$

Dann gilt für die Anzahl von Grammolekülen n_i , ihren Inhalt an potentieller und kinetischer Energie per Grammolekül ($b_i, C_i T$) und ihre spezifische Wärme (C_i)

$$(12) \quad n_i = \frac{N_i}{\mathfrak{N}}, \quad b_i = \mathfrak{N} \chi_i, \quad C_i T = \mathfrak{N} f_i \cdot \frac{r T}{2}, \quad C_i = \mathfrak{N} \frac{f_i}{2} r;$$

wo

$$(13) \quad r = \frac{R}{\mathfrak{N}}$$

ist, also auch

$$(14) \quad n_i R = N_i r.$$

§ 4. Der Phasenraum des Gases (γ -Raum). Das γ -Gewicht $\{\gamma\}$.

Die meist allgemeine „Phase“ unseres Systems läßt sich durch die 6 ($X+Y+Z$) Cartesischen Koordinaten und Momente der $X+Y+Z$ -Atome darstellen, also durch einen „ γ -Punkt“ in einem 6 ($X+Y+Z$)-dimensionalen „ γ -Raum“. Einem bestimmten Dissoziationszustand (N_1, N_2, \dots, N_j) des Gasgemisches entspricht wegen der Annahme II (§ 1) ein Teilgebiet von 2^F Dimensionen, wo

$$(15) \quad F = \sum_1^j N_i f_i;$$

hierin ist wieder f_i gleich 6, 5 oder 3, je nachdem der Index i sich auf mehr-, zwei- oder einatomige Moleküle bezieht (vgl. Gl. (17)).

Wir müssen nun den Aufbau dieses Teilgebietes mehr eingehend besprechen.

Man greife eine individuelle „Phase“ des Systems heraus (irgendeinen Punkt γ_1 des „ γ -Raumes“); dann sind die $X+Y+Z$ -Atome, die wir uns vorläufig durch angehängte Nummern individualisiert denken, in N -Moleküle assoziiert, die wir ebenfalls individuell numeriert denken. Auch die Totalenergie des Systems besitzt dann einen bestimmten Wert E . Wir nehmen nun Veränderungen von zwei Typen (A) und (B) mit der Phase des Systems vor¹⁾, die beide die Dissoziation (N_1, N_2, \dots, N_j) und die Totalenergie E ungeändert lassen.

Veränderungen vom Typus [A]. — Von der Beginnphase γ_1 ausgehend, lasse man die Moleküle unabhängig voneinander das gesamte Volumen V^2) und alle möglichen Drehorientationen durchstreichen und lasse sie auch noch alle Trans-

1) Vgl. die einigermaßen verwandten Überlegungen in P. und T. Ehrenfest, Math. Enc. Bd. IV. Art. 32. § 12b.

2) Volumkorrektur, herrührend von endlicher Ausdehnung der Moleküle vernachlässigt.

lations- und Rotationsgeschwindigkeiten annehmen, die mit der ursprünglichen totalen Energie verträglich sind.

Während so der γ -Punkt von γ_1 ausgehend ein Gebiet (A_1) des γ -Raumes durchstreicht, durchstreichen die μ -Punkte der verschiedenen individuellen Moleküle jeder in seinem eigenen μ -Raum die Gebiete, die wir im § 2 besprochen haben. In der klassischen Theorie erhält man in ähnlichen Fällen für das „ γ -Volumen“ das Produkt der zugehörigen „ μ -Volumina“. Hier definieren wir in Analogie dazu das γ -Gewicht $\{\gamma\}_{(A_1)}$ des eben besprochenen Gebietes (A_1) durch

$$(16) \quad \{\gamma\}_{(A_1)} = \prod_1^j \{\mu_i\}^{N_i}.$$

Hierin ist für $\{\mu_i\}$ der Ausdruck (2), (3) oder (4) von § 2 zu setzen, je nachdem der Index i sich auf mehr-, zwei- oder einatomige Moleküle bezieht. Für die darin auftretenden Integrale über die Momente bestimmen sich die Grenzen aus dem Umstand, daß wegen der vorgeschriebenen Totalenergie E und die Dissoziation N_1, N_2, \dots, N_j auch schon die totale kinetische Energie

$$(17) \quad K = E - \sum N_i z_i$$

festgelegt ist (vgl. (10) im § 3 und die Rechnungen weiter unten § 6).

Veränderungen vom Typus [B]. — Die Vertauschungen gleichartiger Atome untereinander lassen aus einem beliebigen γ -Punkt andere γ -Punkte entstehen.¹⁾ Entsprechend den $X! Y! Z!$ möglichen Permutationen der individuellen Atome gleicher Sorte gehört so stets ein „Stern“ von $X! Y! Z!$ verschiedenen γ -Punkten im γ -Raum zusammen und alle diese Phasenpunkte geben dem Gas gleiches E und gleiche Dissoziation (N_1, N_2, \dots, N_j).

Um das gesamte γ -Gebiet zu erreichen, das mit γ_1 die Größen E und N_1, N_2, \dots, N_j gemeinsam hat, müssen wir

1) Je sechs Koordinatenachsen des γ -Raumes beziehen sich nämlich auf ein individuelles Atom. Vertauscht man also zwei Atome des Systems miteinander, so bleiben zwar beinahe alle Koordinaten des γ -Punktes ungeändert, aber 12 Koordinaten vertauschen paarweise ihren Wert.

also die Veränderungen vom Typus $[A]$ und $[B]$ miteinander kombinieren, doch *derart, daß kein Gebiet mehrfach gezählt wird.*

Wir behaupten, daß wir so zusammen mit dem Gebiete $(A_1), (A_2), \dots, (A_{\mathfrak{P}})$ erhalten, wo

$$(18)^1) \quad \mathfrak{P} \frac{X! Y! Z!}{N_1! N_2! \dots N_j \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \dots \sigma_j^{N_j}}$$

Um den Beweis kurz anzudeuten, führen wir den Begriff „interne“ Permutation ein.

Eine Permutation der Atome heiße „intern“, wenn sie auch durch Translationen und Rotationen der *starr bleibenden Moleküle* vollzogen werden kann.

Einfache Beispiele: 1. Man lasse zwei Moleküle gleicher Sorte durch Translation und Rotation ihre Lage und Orientierung miteinander austauschen. 2. Man lasse ein Molekül von der Symmetriezahl σ_i (vgl. Gl. (6) durch Rotation aus einer Orientierung in eine damit äquivalente übergehen.²⁾ 3. Man führe an mehreren Molekülen gleichzeitig diese Operationen aus.

Eine derartige „interne“ Permutation führt den Phasenpunkt des Systems z. B. von γ' nach γ'' ; dabei ist aber folgendes wichtig: γ'' liegt noch innerhalb des Phasengebietes (A') , das aus γ' schon durch die Veränderungen vom Typus $[A]$ erzeugt wird.³⁾ (Daran will ich auch die Bezeichnung „intern“ erinnern.)

Von einem beliebigen Phasenpunkt γ ausgehend, gibt es stets

$$(19) \quad \mathfrak{Q} = N_1! N_2! \dots N_j \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \dots \sigma_j^{N_j}$$

interne Permutationen⁴⁾ und alle diese so erreichten γ -Punkte liegen noch innerhalb ein und desselben A -Gebietes.

1) Boltzmann hat in seiner berühmten Abhandlung: „Über das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann“ (Wied. Ann. 22. S. 39. 1884, Wissensch. Abh. III, S. 71) eine ähnliche kombinatorische Größe bestimmt. Doch ist bei dem Vergleich der Größe Z in seiner Gleichung (3) mit unserem \mathfrak{P} der Unterschied zu beachten, den wir in der folgenden Fußnote erwähnen.

2) In einem Molekül von der Struktur ABA ist also die Vertauschung der beiden Atome A eine *interne* Permutation, in einem Molekül von der Struktur $ABAB$ hingegen nicht. Bei Boltzmann a. a. O. würde auch die letzte Vertauschung als interne Permutation behandelt werden müssen. Das beruht darauf, daß bei ihm die Veränderungen von Typus $[A]$ eine breitere Klasse formen als bei uns und alle Platzwechsel von gleichartigen Atomen innerhalb desselben Moleküls mit umfassen.

2) Denn die Operationen $[A]$ enthalten alle möglichen Translationen und Rotationen der Moleküle, also auch diejenigen, welche unsere internen Permutationen ersetzen können.

4) Die Schwerpunkte der N_i -Moleküle i -ter Sorte können ihre N_i -Plätze untereinander permutieren und dabei kann jedes dieser Moleküle zwischen σ_i äquivalenten Orientierungen wählen.

Danach wird folgendes deutlich: lassen wir aus der ursprünglichen Phase γ_1 durch eine Operation $[A]$ das Phasengewicht (A_1) entstehen und üben nun auf *jeden* Punkt des Gebietes (A_1) die $X! Y! Z!$ -Operationen vom Typus $[B]$ aus, so entstehen nicht etwa $X! Y! Z!$ mit (A_1) kongruente Gebiete, sondern im ganzen nur \mathfrak{P} (Gl. (18)), denn die $X! Y! Z!$ -Permutationen der Atome zerfallen in \mathfrak{P} -Gruppen von je \mathfrak{Q} internen Permutationen.

Fassen wir (16) und (18) zusammen, so erhalten wir für das totale γ -Gewicht *aller* Phasen, die zu gegebenem V, E und N_1, N_2, \dots, N_j gehören.

$$(20) \quad \{\gamma\} = \frac{X! Y! Z!}{N_1! N_2! \dots N_j \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \sigma_j^{N_j}} \{\mu_1\}^{N_1} \{\mu_2\}^{N_2} \dots \{\mu_j\}^{N_j}$$

Wir müssen nun noch die in den $\{\mu_i\}$ auftretenden Integrale über die Momente aller translatorischen und rotatorischen Bewegungen der Moleküle berechnen.

Die totale kinetische Energie der Moleküle ist durch Gleichung (17) festgelegt; man hat über alle damit verträglichen Werte der Momente zu integrieren. Bezeichnet man diese Momente für einen Augenblick p_1, p_2, \dots, p_F , wo F durch Gl. (15) gegeben ist, so besteht also zwischen diesen p' s die folgende Gleichung:

$$(21) \quad \frac{p_1^2}{2A_1} + \frac{p_2^2}{2A_2} + \dots + \frac{p_F^2}{2A_F} = K,$$

wo die A_1, A_2, \dots, A_F je nach dem Index irgendeine der molekularen Massen oder Trägheitsmomente:

$$(22) \quad M_1, P_1, Q_1, R_1; \dots; M_j, P_j, Q_j, R_j$$

(vgl. (5), § 3) bedeuten.

Jene vielfache Integrale über die Momente liefern zusammen die Oberfläche des „Ellipsoides“ (21). Bei Vernachlässigung von Zahlen der Größenordnung Eins gegenüber der großen Zahl F kann man dafür den folgenden Näherungsausdruck gebrauchen¹⁾:

1) Das Volumen J einer Kugel vom Radius R im Raume von F Dimensionen und ihre Oberfläche O (Differentialquotient von J nach R) betragen (vgl. z. B. P. H. Schoute, Mehrdimensionale Geometrie, Bd. II,

$$(23) \quad \frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}\right)} (\sqrt{2K\pi})^F \sqrt{A_1 A_2 \dots A_F}.$$

Berücksichtigt man auch die anderen in den $\{\mu_i\}$ auftretenden Faktoren (vgl. Gl. (2), (3), (4) im § 2) und beachtet die Bedeutung der Größen A_1, A_2, \dots, A_F , so geht also der Ausdruck (20) für $\{\gamma\}$ über in

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} \{\gamma\} &= \frac{X! Y! Z!}{N_1! N_2! \dots N_j! \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \sigma_j^{N_j}} \cdot h^{3(X+Y+Z)} \cdot V^N \cdot \\ &\frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}\right)} \cdot (\sqrt{2K\pi})^F \cdot \prod_1^j (\alpha_i'' h^{-f_i})^{N_i}, \end{aligned} \right.$$

wo

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} \alpha_i'' &= 4\pi \cdot 2\pi \cdot \sqrt{M_i^3 P_i Q_i R_i} \quad \text{für mehratomige} \\ \alpha_i'' &= 4\pi \cdot \sqrt{M_i^3 P_i^2} \quad \quad \quad \text{„ zweiatomige} \\ \alpha_i'' &= \sqrt{M_i^3} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{„ einatomige} \end{aligned} \right\} \text{Moleküle}$$

ist und die Größen f_i , F und N durch die Gl. (7), § 3; (15), § 4 und (9), § 3 definiert sind.

§ 5. $\log \{\gamma\}$ und die Entropie bei willkürlichem Dissoziationsgrad (N_1, N_2, \dots, N_j).

Unter Benutzung der Approximation von Stirling erhält man für $\log \{\gamma\}$ folgenden Näherungsausdruck:

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} \log \{\gamma\} &= I + \sum N_i \left[\log V + \frac{f_i}{2} \log K + \log \alpha_i' \right] \\ &- \sum N_i [\log N_i - 1] - \frac{F}{2} \left[\log \frac{F}{2} - 1 \right], \end{aligned} \right.$$

S. 289, Sammlung Schubert, Leipzig, 1905; J. H. Jeans, The Dynamical Theory of Gases § 46):

$$J = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2} + 1\right)} \sqrt{\pi^F} R^F \quad O = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}\right)} \sqrt{\pi^F} R^{F-1}.$$

Es entspricht den üblichen Vernachlässigungen der Gastheorie (F enorm groß gegen Eins), wenn man $\log J$ und $\log O$ miteinander identifiziert, denn z. B. bei Benutzung der Approximation von Stirling erhält man Ausdrücke für $\log J$ und $\log O$, die völlig zusammenfallen, wenn man nur F und $F-1$ miteinander identifiziert. Eine analoge Vernachlässigung begehen wir bezüglich der Ellipsoide.

wo

$$(28)^1) \quad I = \log [X! Y! Z! h^{3(X+Y+Z)}].$$

$$(30) \quad \alpha_i' = \frac{\alpha_i''}{\sigma_i} \left[\frac{\sqrt{2\pi}}{h} \right]^{f_i}.$$

Es mögen sich n_1, n_2, \dots, n_j Grammoleküle von idealen Gasen verschiedener Sorte in dem Volumen V bei der Temperatur T befinden; dann ist die Entropie und Energie des Gasgemisches gegeben durch

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} S &= \Omega + \sum n_i \left(R \log \frac{V}{n_i} + C_i \log T + k_i \right) \\ &= \Omega + \sum n_i (R \log V + C_i \log T + k_i) - R \sum n_i \log n_i. \end{aligned} \right.$$

$$(32) \quad E = \sum n_i (C_i T + b_i).$$

Hierin bedeuten: Ω eine Größe, die unabhängig ist von V, T und den n_i , aber in beliebiger Weise von z. B. x, y, z (Grammatome der verschiedenen Atomsorten des Systems) abhängen darf²⁾, b_i die potentielle Energie eines Moleküls i -ter Sorte, gemessen gegenüber dem Zustand vollständiger Dissoziation als Nullzustand der potentiellen Energie, C_i die spezifische Wärme bei konstantem Volumen.

§ 6. Gegenüberstellung der kinetischen und thermodynamischen Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes.

Die daraus abgeleiteten Werte für die chemischen Konstanten.

Wir führen nun folgendes **Axiom** ein: *Bei gegebenen Atomzahlen X, Y, Z , Volumen V und Totalenergie E ist das Dissoziationsgleichgewicht durch diejenigen Werte für die Molekül-*

1) Man beachte folgendes: Verdoppelt man alle Atom- und Molekülzahlen, das Volumen V und die totale kinetische Energie K ; so bleiben im Ausdruck für $\log \{\gamma\}$ die Zahlenwerte von

$$\log \frac{V}{N_i}, \quad \log \frac{K}{F}$$

konstant und es verdoppelt sich also der Gesamtwert der Summen, hingegen wächst der Ausdruck I auf mehr als das Doppelte wegen der darin vorkommenden $X! Y! Z!$ — Vgl. dazu § 8.

2) In den üblichen Darstellungen (vgl. z. B. M. Planck, Thermodynamik, IV. Aufl. § 237) läßt man Ω weg. Bei der Vergleichung von Entropie mit „Logarithmus der Wahrscheinlichkeit“ wird dann dieses eine Quelle von Undeutlichkeiten (vgl. § 9).

zahlen N_1, N_2, \dots, N_j gekennzeichnet, die $\log \{\gamma\}$ zu einem Maximum machen.

Es möge

$$(33) \quad \delta N_i = v_i \delta Q \quad \text{oder} \quad \delta n_i = v_i \delta q$$

irgendeine¹⁾ mögliche, d. h. mit den gegebenen Atomzahlen X, Y, Z verträgliche chemische Umsetzung in unserem System vorstellen; v_1, v_2, \dots, v_j sind positive und negative ganze Zahlen, die die Anzahl der entstehenden und verschwindenden Moleküle bei der elementaren Umsetzung angeben.²⁾

Die kinetische und thermodynamische Ableitung des Dissoziationsgleichgewichts lassen sich dann folgendermaßen gegenüberstellen:

$$(34) \quad \begin{array}{l} \text{(kinetisch)} \\ \delta \log \{\gamma\} = 0 \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \text{(thermodynamisch)} \\ \delta S = 0 \end{array} \right. \quad (34')$$

$$(35) \quad \delta V = 0, \quad \delta N_i = v_i \delta Q \quad \left| \quad \delta V = 0, \quad \delta n_i = v_i \delta q \right. \quad (35')$$

$$(36) \quad \delta E = \delta \left\{ K + \sum N_i \chi_i \right\} = 0 \quad \left| \quad \delta E = \delta \sum n_i (C_i T + b_i) = 0 \right. \quad (36')$$

Einsetzung der Ausdrücke (26), (31), § 5 für $\log \{\gamma\}$ und S und Durchführung des Maximumproblems liefert folgendes Resultat:

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum v_i \log N_i = (\log V) \sum v_i \\ + \sum v_i \log \alpha'_i - \frac{F}{2K} \sum v_i \chi_i \\ + \left(\log \frac{2K}{F} \right) \cdot \sum v_i \frac{f_i}{2} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum v_i \log n_i = (\log V) \sum v_i \\ + \frac{1}{R} \sum v_i (k_i - C_i - R) \\ - \frac{1}{RT} \sum v_i b_i + \log T) \cdot \frac{1}{R} \sum v_i C_i \end{array} \right. \quad (37')$$

Wir wollen in (37') V durch den Totaldruck des Gasgemisches p ausdrücken mit Hilfe der Gleichung

$$(38) \quad pV = RT \sum n_i.$$

1) Zwischen den Molekülen des Gemisches sind im allgemeinen mehrere verschiedene Umsetzungen möglich, jede charakterisiert durch ein besonderes System der Zahlen v_1, v_2, \dots, v_j . Um das Dissoziationsgleichgewicht völlig festzulegen, d. h. die nötige Anzahl von Gleichungen zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen zu erhalten, muß man alle verschiedenen Umsetzungen [Variationen] betrachten (vgl. M. Planck, Thermodynamik, § 247).

2) M. Planck, Thermodynamik, § 244.

Ferner setzen wir in (37)

$$(39)^1) \quad K = F \cdot \frac{r^T}{2}, \quad pV = rT \sum N_i$$

und führen statt der N_i , (n_i) die „Konzentrationen“

$$(40) \quad C_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \dots + N_j} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_j}$$

ein. Man erhält so

$$(41) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum v_i \log c_i = -(\log p) \sum v_i \\ + \sum v_i \log \alpha'_i \\ - \frac{1}{rT} \sum v_i \chi_i \\ + (\log rT) \sum v_i \left(\frac{f_i}{2} + 1 \right) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum v_i \log c_i = -(\log p) \sum v_i \\ + \frac{1}{R} \sum v_i (k_i + R \\ \log R - C_i - R) \\ - \frac{1}{R} \sum v_i b_i \\ + (\log T) \frac{1}{R} \sum v_i (C_i + R) \end{array} \right. \quad (41')$$

Vergleicht man (41') mit (41) unter Berücksichtigung von (12) bis (14), § 3, so erhält man für „die chemischen Konstanten“

$$(42) \quad a_i = k_i + R \log R - C_i - R$$

die folgende Gleichung:

$$(43)^2) \quad \frac{1}{R} \sum v_i a_i = \sum v_i \left\{ \log \alpha'_i + \left(\frac{f_i}{2} + 1 \right) \log r \right\}$$

oder auch

$$(44) \quad \frac{1}{R} \sum v_i a_i = \sum v_i \alpha_i,$$

wo

$$(45) \quad \alpha_i = \log \alpha'_i + \left(\frac{f_i}{2} + 1 \right) \log r$$

1) Diese beiden Gleichungen müssen eigentlich als Definitionen für die Größen p und T gelten, denn das Phasengebiet im „ γ -Raume“, welches dem vorgegebenen V, E und N_1, N_2, \dots, N_j entspricht, umfaßt neben Maxwell-Boltzmannschen Zustandsverteilungen auch solche, die davon stark abweichen, für die also die Begriffe „Druck und Temperatur des Gases“ zunächst gar keinen Sinn haben. Die erdrückende Majorität der Phasenpunkte dieses Gebietes liefert aber Maxwell-Boltzmannsche und dazu unmittelbar benachbarte Verteilungen und für sie gelten die Beziehungen (39), wenn man unter p und T die üblichen thermodynamischen Größen versteht.

2) Das Glied mit $\log r$ stammt aus $\log rT$ in der Gl. (41).

ist, d. h. nach (30) und (25)

$$(46) \quad \begin{cases} \alpha_i = \log \left[\frac{4 \pi \cdot 2 \pi}{\sigma_i} \sqrt{M_i^3 P_i Q_i R_i} \left(\frac{\sqrt{2 \pi r}}{h} \right)^6 r \right] \\ \alpha_i = \log \left[\frac{4 \pi}{\sigma_i} \sqrt{M_i^3 P_i^2} \left(\frac{\sqrt{2 \pi r}}{h} \right)^5 r \right] \\ \alpha_i = \log \left[\sqrt{M_i^3} \left(\frac{\sqrt{2 \pi r}}{h} \right)^3 r \right] \end{cases}$$

für mehr-, zwei- und einatomige Moleküle.

§ 7. Bemerkungen über unbestimmt bleibende additive Beiträge der Atome zur chemischen Konstante des Moleküls.

Wir können mit Molekülen der von uns betrachteten Sorten sehr viele voneinander verschiedene chemische Umsetzungen vornehmen, jede durch ein anderes System der Zahlen v_1, v_2, \dots, v_j gekennzeichnet.¹⁾ So erhalten wir stets eine zugehörige Gleichung für die chemischen Konstanten dieser Moleküle

$$(47) \quad \frac{1}{R} \sum v_i \alpha_i = \sum v_i \alpha_i.$$

Trotzdem werden dadurch die α_i nicht vollständig festgelegt. Für jede mögliche chemische Umsetzung müssen nämlich die entsprechenden Zahlen v_1, v_2, \dots, v_j den Gleichungen genügen:

$$(48) \quad \sum v_i \xi_i = 0, \quad \sum v_i \eta_i = 0, \quad \sum v_i \zeta_i = 0.$$

Daraus folgt: Für jede beliebige chemische Umsetzung wird die entsprechende Gleichung (47) befriedigt durch den Ansatz:

$$(49) \quad \frac{\alpha_i}{R} = \alpha_i + \xi_i u + \eta_i v + \zeta_i w$$

bei noch völlig willkürlich bleibenden Werten der Zahlen u, v, w , d. h. die chemische Konstante eines Moleküls ist völlig bestimmt bis auf additive Konstanten, die die einzelnen Atome in das Molekül mitbringen und bei chemischen Umsetzungen mit sich

¹⁾ Vgl. Fußnote 1), S. 622.

mitnehmen.¹⁾ Bei der Bestimmung des Dissoziationsgleichgewichts fallen diese unbestimmten Konstanten weg, weil es dabei, wie wir sahen, nur auf $\sum v_i \alpha_i$ ankommt.

§ 8. Kritische Bemerkungen über einige verwandte Ableitungen der chemischen Konstanten.

Während Boltzmann die Gleichung

$$(59) \quad S_2 - S_1 = r \log \frac{W_2}{W_1}$$

gebraucht, gebrauchen Planck und im Anschluß an ihm zahlreiche andere Autoren die Gleichung

$$(60) \quad S = r \log W,$$

und zwar gab, wie es scheint, gerade das Nernsttheorem den Anstoß zur Bevorzugung der Gleichung (60) vor der Gleichung (59), weil es einerseits für die Berechnung von S einen natürlichen Nullzustand, andererseits für die Berechnung von W ein natürliches Einheitsmaß darbot: einen beliebigen Zustand des Systems bei $T = 0$.

Bei den meisten Berechnungen der chemischen Konstanten bleibt besonders dunkel, wie die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit“ eines Gases von seiner Molekülzahl abhängt.

Wir wollen kurz andeuten, wie diese Dunkelheit mit der

1) Die Entropiekonstanten k_i besitzen natürlich genau den gleichen Grad von Bestimmtheit und Unbestimmtheit. Dieselbe Unbestimmtheit bleibt bestehen, wenn man die chemischen Konstanten mit Hilfe ihrer Dampfdruckformel ableitet (vgl. „Ergänzende Noten“, III) und auch dann, wenn man im Sinne Boltzmanns die Gleichung

$$S^* - S = r [\log \{\gamma^*\} - \log \{\gamma\}]$$

heranziehen würde. Die hierin vorkommenden Molekülzahlen $N_1^*, N_2^*, \dots, N_j^*$ und N_1, N_2, \dots, N_j müssen ja auch hier an Relationen von der Form

$$N_i^* - N_i = v_i \Delta Q \quad (\text{vgl. (33), § 6})$$

gebunden sein, damit der Übergang mit der Zahl der vorhandenen Atome X, Y, Z verträglich sei. An Stelle der Gleichung Boltzmanns etwa die Festsetzung

$$S = r \log \{\gamma\}$$

zu gebrauchen, lehnen wir ab aus Gründen, die im § 9 erläutert werden

Bevorzugung der Gleichung (60) zusammenhängt¹: Man nimmt vor allem als zugegeben an, daß die Entropie des Gases doppelt so groß zu nehmen ist, wenn man Molekülzahl und Volumen gleichzeitig doppelt so groß nimmt. Nun ist die Entropiezunahme bei irgendeinem Prozeß in einem Gas von doppelt so vielen Molekülen in der Tat doppelt so groß als die entsprechende Entropiezunahme im ursprünglichen Gas. Hat es aber einen Sinn, die Entropie selber doppelt so groß zu nehmen und dadurch die Entropiedifferenz zwischen dem verdoppelten und dem einfachen Gas festzulegen? Durch welchen umkehrbaren Prozeß will man denn aus einem Quantum Gas das doppelte Quantum erzeugen? Und das wäre doch erforderlich, um die Entropiedifferenz $\int dQ/T$ thermodynamisch klar zu definieren. — Wegen der Gleichung (60) steht man dann vor der schwierigen Aufgabe, irgendwie erreichen zu müssen, daß „die thermodynamische Wahrscheinlichkeit“ eines doppelten Gasquantums gleich dem Quadrat der „thermodynamischen Wahrscheinlichkeit“ des einfachen Quantums wird.²)

Um hier Klarheit zu schaffen, muß man auf die Boltzmannsche Gleichung (59) zurückgehen und sie anwenden auf einen reversibelen Prozeß, bei dem die Molekülzahlen sich verändern.

Wir wollen nun noch etwas näher das Verhältnis besprechen zwischen unserer Darstellung und anderen verwandten.³) Dabei handelt es sich uns ganz besonders um die Art, wie in den verschiedenen Darstellungen die Terme $N_i \log N_i$ zustande

1) O. Stern bemerkt kürzlich wieder: „Die Schwierigkeit bei dieser Ableitung besteht in der Einführung der Größe N , die in ziemlich willkürlicher Weise geschieht.“ (Ztschr. f. Elektrochemie 25. S. 79. 1919 oben rechts.

2) Vgl., was wir über die Größen Ω und I , die bei unserer Darstellung in der Entropie und $\log \{\gamma\}$ auftreten, in den Fußnoten 1) und 2), S. 621, sagen.

3) Betreffs der Darstellungen von Lenz (Vorträge der Wolfskehlstiftung 1913 in Göttingen. Teubner, S. 125. 1914) und Keesom (Phys. Ztschr. 14. S. 212. 1913), die die Methode von Debye von festen Körpern auf Gase übertragen, verweisen wir auf die Besprechungen, die H. A. Lorentz (Verslag Kon. Ak. v. Wetensch., Amsterdam 23. (1) S. 515. 1914, § 6) und O. Stern, (Ztschr. f. Elektrochemie 25. S. 79. 1919, Abschn. C, gegen Ende) davon geben.

kommen. In unserer Darstellung stammen sie aus dem kombinatorischen Faktor

$$(61) \quad \mathfrak{P} = \frac{X! Y! Z!}{N_1! N_2! \dots N_j! \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \sigma_j^{N_j}}$$

Betrachtet man nicht, wie wir es taten, ein Gasgemisch, sondern ein einheitliches Gas von einatomigen¹) Molekülen, so reduziert sich der kombinatorische Faktor \mathfrak{P} auf:

$$(62) \quad \mathfrak{P} = \frac{X!}{X!} = 1.$$

Wie konnten dann aber die Autoren, die sich auf die Betrachtung eines einheitlichen Gases beschränkten, eine „thermodynamische Wahrscheinlichkeit“ berechnen, deren Logarithmus einer brauchbaren Entropieformel entspricht? D. h. wie erreichen sie, daß die Entropie nicht den Term

$$(63) \quad R \log V \quad \text{sondern} \quad R \log \frac{V}{n_i}$$

enthält?

1. O. Sackur²) erreicht das angestrebte Ziel durch eine eigenartige Quantisierung der Bewegung der Gasmoleküle; man kann sagen, daß er so quantisiert, als ob jedes Molekül absonderlich in eine Zelle vom Volumen V/N_i eingeschlossen wäre.

2. M. Planck³) erreicht ebenfalls für den Term (63) nur erst dadurch die gute Form, daß er den Phasenraum der Moleküle (μ -Raum) in desto größere „Elementargebiete“ zerlegt, je größer die Zahl der Moleküle ist ($G = Ng$). Eine nähere Begründung für dieses Verfahren und die Festlegung von g werden als noch offene Probleme bezeichnet.⁴)

1) Das gleiche gilt für ein Gas mit mehratomigen Molekülen, für die $\sigma = 1$ ist.

2) O. Sackur, Ann. d. Phys. 40. S. 76. 1913.

3) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., §§ 126, 133.

4) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., S. 131; auch M. Planck, Vorträge der Wolfskehlstiftung 1913 in Göttingen (Teubner 1914), S. 7; Phys. Ztschr. 14. S. 258. 1913. — In einer späteren Abhandlung (Sitzber. d. Preuß. Akad. Berlin S. 653—667. 1916) kommt Herr Planck noch einmal auf die Frage zurück, wobei er die Permutabilität der Moleküle berücksichtigt, doch betrachtet er selbst seine dortige Erörterung nicht als eine kombinatorische Begründung seiner Festsetzung über die Elementargebiete.

3. H. Tetrode (Abhandlung (I))¹⁾ stattet den Ausdruck für die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit“ mit dem Faktor $1/N_i!$ aus, damit ihr Logarithmus die von der Entropie übernommene Abhängigkeit zeige. Eine kombinatorische Begründung dieser Teilung durch $N_i!$ wird aber nicht gegeben.²⁾

1) H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38. S. 434. 1912.

2) H. A. Lorentz (Verslag Kon. Ak. v. Wetensch., Amsterdam 23. (I) S. 515. 1914; Proceedings, Amsterdam 19. S. 737. 1917) weist am Ende von § 5 darauf hin. H. Tetrode kommt in seiner Abhandlung (II), in der er die neue Ableitung mit Hilfe des Verdampfungsprozesses gibt, in einem Anhang aus Anlaß der Bemerkung von Lorentz noch einmal auf seine erste Ableitung zu sprechen. Doch legt er auch hier — nur ausführlicher — dar, daß die Teilung durch $N_i!$ nötig ist, damit man zur gewünschten Abhängigkeit der Entropie von N_i gelange. — P. Scherrer (Göttinger Nachr. S. 154. 1916) beruft sich bei dem gleichen Vorgehen ohne jede nähere Erläuterung auf J. W. Gibbs, Statistical Mechanics, 1902.

(Eingegangen 19. Mai 1921.)

Bemerk. bei Korrektur (auf Verantwortung allein von P. Ehrenfest mangels Möglichkeit genügend rascher Korrespondenz mit V. Trkal). M. Planck verläßt in der 4. Aufl. (1921) der „Wärmestrahlung“ den in § 8, Bemerk. 2, erwähnten Weg ($G = Ng$) und begründet in § 182, 183 des Buches die Division durch $N!$ mit Hilfe der Permutabilität der Moleküle ähnlich wie in seiner Abhandlung Berl. Akad. 1916. Da ich vermute, daß noch mancher außer mir große Mühe mit diesen §§ 182, 183 haben wird, so sei es mir erlaubt auszusprechen, daß ich trotz auf richtiger Bemühung nicht imstande bin, die dort gegebene Begründung für Division durch $N!$ zu begreifen. [Vgl. zur Kritik unsere Gl. (62)].

5. Zur Wasserfalltheorie der Gewitter; von P. Lenard.

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)¹⁾

Es soll hier über Beobachtungen an fallenden Wassertropfen berichtet werden, die einen eigentümlichen, bisher unbekanntem Vorgang zeigen, der in Gewitterwolken unterhalb der Schnee- oder Hagelgrenze ohne Zweifel statthat und der es sehr wohl verstehen läßt, wie Wasserfallelektrizität in solchen Wolken ausgiebig wirksam werden kann. Die Beobachtungen wurden von Herrn E. Hochschwender im Verlaufe einer schon 1913 begonnenen, dann durch den Krieg unterbrochenen Untersuchung ausgeführt²⁾, deren Ausgangspunkt eben die Frage war, inwiefern in einer Wolke von genügendem Wassergehalt so reichliche Elektrizitätsentwicklung durch Wasserfallwirkung stattfinden könne, daß hierauf mit Recht eine Gewittertheorie sich gründen ließe. Unter Wasserfallwirkung verstehen wir dabei die an Wasserfällen reichlich auftretende negative Elektrisierung der Luft (positive des Wassers), deren Sitz der Fuß des Wasserfalles ist, wo die herabfallenden Wassermassen auf Wasserflächen oder auf das feuchte Gestein aufschlagen. Die zuerst in der freien Natur

1) Die Hauptresultate wurden vorgetragen bei der Naturforscherversammlung in Mannheim im September 1920. Vgl. auch den 6. Tätigkeitsbericht des Radiolog. Instituts (Zeitschr. f. techn. Phys. 2. S. 10. 1921).

2) Veröffentlicht als Dissertation „Über das Zerblasen von Wassertropfen im Luftstrom und die Wasserfalltheorie der Gewitter“, Heidelberg, 24. Juli 1919. Vorher schon in gleicher Richtung im Radiolog. Institut angestellte Versuche der Herren Botez und Trübi waren erfolglos geblieben; sie hatten aber bereits das nicht zuverlässige Gelingen einer Wiederholung der Simpsonschen Versuche gezeigt; vgl. P. Lenard, „Probl. komplexer Moleküle“ II. S. 23 (Heidelberg bei Winter 1914).