

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 75.

### 1. Zur Quantenstatistik des Bohrschen Atommodells; von Max Planck.

Bekanntlich lassen sich alle für den thermischen Zustand eines Körpers charakteristischen Größen auf eine einzige thermodynamische Funktion: die sogenannte Zustandssumme

$$(1) \quad Z = \sum e^{-\frac{E}{kT}}$$

zurückführen, deren Logarithmus, mit der Temperatur  $T$  multipliziert, den Ausdruck der freien Energie liefert:

$$(1a) \quad F = -kT \log Z.$$

Dabei bedeutet  $E$  die Energie des Körpers in irgendeinem quantenmäßig möglichen Zustand, und die Summation ist über alle verschiedenen Zustände des Körpers zu erstrecken. Faßt man die Summenglieder, welche zu einem bestimmten Wert der Energie  $E$  gehören, zusammen, und charakterisiert den betreffenden Wert von  $E$  durch die Ordnungszahl  $n$ , so kann man auch schreiben:

$$(2) \quad Z = \sum P_n \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

wobei  $P_n$  die Anzahl der verschiedenen Zustände des Körpers bezeichnet, welche die nämliche Energie  $E_n$  besitzen. Diese Zahl bildet das „statistische Gewicht“ oder die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit“ der Energie  $E_n$ . Ihr Logarithmus ergibt die Entropie des Körpers bei der Energie  $E_n$ .

Nun hat sich bei der Quantenstatistik eines einzelnen Bohrschen Wasserstoffatoms, für welches die Energie der Ordnungszahl  $n$ :

$$(3) \quad \varepsilon_n = -\frac{2\pi^2 \mu \eta^4}{n^2 h^2} = -\frac{K}{n^2}$$

( $\mu$  Masse,  $\eta$  absoluter Betrag der Ladung des Elektrons) die eigentümliche Schwierigkeit ergeben, daß die Zustandssumme des Atoms, von  $n = 1$  bis  $n = \infty$  erstreckt, eine divergierende Reihe darstellt, und es fragt sich, wie dieser Schwierigkeit zu begegnen ist.

Schon N. Bohr hat auf diesen Umstand hingewiesen<sup>1)</sup>, sich aber dabei auf die Bemerkung beschränkt, daß eine Summierung über  $n$  von 1 bis  $\infty$  nur dann statthaft ist, wenn der für das Atom verfügbare Raum unendlich groß ist, und daß auch die Anwesenheit freier Elektronen in Betracht gezogen werden muß.

Näher ist auf diesen Punkt K. Herzfeld<sup>2)</sup> eingegangen, indem er annahm, daß die Bewegungen des Elektrons begrenzt sind durch eine kugelförmige, den Atomkern als Mittelpunkt umgebende feste Hülle mit dem Radius  $R_0$ , und damit zu wohl brauchbaren Resultaten gelangte. Indessen ist dabei der Umstand nicht ganz befriedigend, daß über die Größe von  $R_0$ , von welcher der Wert der Zustandssumme mit abhängt, nichts weiter bekannt ist, als daß sie von der Größenordnung der freien Weglänge der Atome ist und einen gewissen Mittelwert darstellt, über den sich so lange nichts aussagen läßt, als man nichts näheres über die Wirkungen eines Zusammenstoßes mit einem Nachbaratom auf das kreisende Elektron weiß. Auch sieht man nicht recht ein, wieso ein Nachbaratom das System der stationären Bahnen des Elektrons merklich beeinflussen kann, da es doch elektrisch neutral ist, und da unter der unbegrenzt großen Anzahl von möglichen Quantenbahnen, die nach allen Richtungen um ein Atom laufen, nur äußerst wenige in der unmittelbaren Nähe eines Nachbaratoms vorübergehen.

Von einer anderen Seite her hat neuerdings in einer inhaltreichen Arbeit R. Becker<sup>3)</sup> die Frage behandelt. Nach ihm wird die Konvergenz der Zustandssumme nicht durch eine Begrenzung der Anzahl  $n$  der Summenglieder erzwungen, sondern durch die Einführung besonderer statistischer Gewichte, welche den einzelnen Summengliedern als Koeffizienten beigegeben werden und welche bei unbegrenzt wachsendem  $n$  verschwindend kleine Werte annehmen. Freilich gelangt man dann zu der bedenklichen Folgerung, daß die

1) N. Bohr, Abhandlungen über Atombau, übersetzt von H. Stintzing, (Vieweg & Sohn) 1921, S. 150. (Unveröffentlichte Arbeit aus dem Jahre 1916.)

2) K. Herzfeld, Ann. d. Phys. 51. S. 261. 1916.

3) R. Becker, Zeitschr. f. Phys. 18. S. 325. 1923.

statistischen Gewichte, die sich doch auf ein einzelnes Atommodell beziehen müßten, vom spezifischen Volumen des Gases abhängen, — ein Umstand, der auch in der erwähnten Arbeit als höchst bemerkenswert und als eine erhebliche Einschränkung des „a priori“-Charakters der statistischen Gewichte bezeichnet wird. Ganz umgangen wird die Berechnung der Zustandssumme in einer Arbeit von E. Fermi<sup>1)</sup>, der zur Bestimmung der Entropie eine rein thermodynamische Methode benutzt.

In der folgenden Notiz beabsichtige ich zu zeigen, wie man auf direktem Wege den Wert der Zustandssumme (1) und damit die freie Energie (1a) des Gases ohne jede Unbestimmtheit berechnen kann, wenn man das nämliche Verfahren einschlägt, welches ich bei anderer Gelegenheit<sup>2)</sup> zur Berechnung der freien Energie eines idealen Gases mit unveränderlichen Atomen benutzt habe.

### I.

Als Vorbereitung für das Folgende berechnen wir zunächst den Ausdruck der Zustandssumme für denjenigen Zustandsraum, welcher gebildet wird von einem einzigen Atom mit ruhendem positiven Kern, im Volumen  $V$  bei der Temperatur  $T$ . Dann ist die Zustandssumme:

$$(4) \quad z = \sum e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

zu erstrecken über alle quantenmäßig möglichen verschiedenen Zustände des Atoms, oder, da der Kern fest liegt, über alle möglichen Zustände (Lagen und Geschwindigkeiten) des Elektrons. Die Energie  $\epsilon$  des Atoms kann negative oder positive Werte annehmen. Im ersteren Fall bewegt sich das Elektron auf einer Ellipse, dann ist  $\epsilon$  der Quantenbedingung (3) unterworfen; im zweiten Fall ist die Bahn des Elektrons hyperbolisch, dann ist  $\epsilon$  als stetig veränderlich anzusehen. Wir zerlegen daher die Zustandssumme  $z$  in die beiden den positiven und den negativen  $\epsilon$  entsprechenden Teile, und unterteilen außerdem den zweiten Teil noch einmal, indem wir setzen:

$$(5) \quad z = z_1 + z_2 + z_3.$$

1) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. 26. S. 54. 1924.

2) Theorie der Wärmestrahlung, 5. Aufl. § 182. 1923.

Es soll also umfassen:

$$(6) \left\{ \begin{array}{l} z_1 \text{ die Werte } \infty > \varepsilon > 0 \\ z_2 \text{ ,, ,, } 0 > \varepsilon > -\varepsilon' \\ z_3 \text{ ,, ,, } -\varepsilon' > \varepsilon > -\infty. \end{array} \right.$$

Dabei wählen wir  $\varepsilon'$  so, daß

$$(7) \quad \frac{\eta^2}{R} \ll \varepsilon' \ll kT,$$

wo  $R$  eine beliebige Strecke von der Größenordnung  $\sqrt[3]{V}$  bedeutet. Natürlich ist diese Festsetzung nur dann möglich, wenn

$$(8) \quad R \gg \frac{\eta^2}{kT} \quad \text{oder} \quad V \gg \left(\frac{\eta^2}{kT}\right)^3,$$

eine Bedingung, die in allen praktischen Fällen als erfüllt anzusehen ist.

Wir berechnen nun nach der Reihe die Summen  $z_1, z_2, z_3$ . Nach den eingeführten Annahmen lassen sich die beiden ersten Summen als Integrale schreiben. Da das Elektron drei Freiheitsgrade besitzt, so ist die Größe eines Elementargebiets  $h^3$ , und wir erhalten zunächst:

$$(9) \quad z_1 = \int \frac{d\sigma}{h^3} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

$$(10) \quad \text{wo } d\sigma = \mu^3 \cdot q^2 dq d\Omega_q \cdot r^2 dr d\Omega_r,$$

$$(11) \quad \varepsilon = \frac{\mu}{2} q^2 - \frac{\eta^2}{r},$$

während  $q$  die Geschwindigkeit,  $r$  die Entfernung des Elektrons vom Kern,  $d\Omega_q$  den räumlichen Öffnungswinkel der Geschwindigkeiten,  $d\Omega_r$  den der Radiivektoren bedeutet. Führen wir  $\varepsilon$  statt  $q$  als Integrationsvariable ein, so ergibt sich:

$$(12) \quad z_1 = \frac{V_2 \mu^3}{h^3} \cdot \iiint \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon r^2 + \eta^2} r dr d\varepsilon \cdot d\Omega_r d\Omega_q.$$

Die Integration über  $r$  ist von  $r = 0$  bis zu  $r = r_0$ , der Entfernung des Kerns vom Schnittpunkt des Elementarkegels  $d\Omega_r$ , mit der Oberfläche des Raums  $V$ , zu erstrecken. Die Integrationen über die beiden Elementarkegel  $d\Omega_r$  und  $d\Omega_q$  ergeben  $16\pi^2$ . Endlich ist über  $\varepsilon$  von 0 bis  $\infty$  zu integrieren.

Da zum Werte des Integrals nur diejenigen Werte von  $r$  merklich beitragen, welche von der Größenordnung  $R$  sind, und nur diejenigen Werte von  $\varepsilon$ , welche von der Größenordnung  $kT$  sind, so kann man wegen (8) sich auf die Berücksichtigung der Werte  $r\varepsilon \gg \eta^2$  beschränken, und die Quadratwurzel reduziert sich auf  $r\sqrt{\varepsilon}$ . Dann ist die Integration leicht auszuführen und ergibt:

$$(13) \quad z_1 = (2\pi \mu kT)^{3/2} \cdot \frac{V}{h^3}.$$

Den Ausdruck von  $z_2$  kann man ebenfalls aus (12) ableiten, dadurch, daß man darin gemäß (7) die Exponentialfunktion durch 1 ersetzt. Dagegen ist die Integration über  $r$  insofern verwickelter, als die obere Grenze von  $r$  nur für diejenigen Richtungen des Elementarkegels  $d\Omega$ , gleich  $r_0$  ist, für welche  $r_0 < -\eta^2/\varepsilon$ . Denn die Wurzel im Integranden muß reell sein, d. h. die Entfernung  $r$  muß von einer Ellipsenbahn mit der Energie  $\varepsilon$  erreichbar sein. Ist also  $r_0 > -\eta^2/\varepsilon$ , so ist die obere Grenze von  $r$  gleich  $-\eta^2/\varepsilon$  zu setzen.

In jedem Falle ist, da  $\varepsilon < 0$ :

$$z_2 < \frac{\sqrt{2\mu^3}}{h^3} \cdot \iiint \int \eta r^{3/2} dr d\varepsilon \cdot d\Omega_r d\Omega_q,$$

wobei nun über alle Richtungen von 0 bis  $R$  integriert werden darf.

Dies ergibt:

$$z_2 < \frac{\sqrt{2\mu^3}}{h^3} \eta \cdot \frac{2}{5} R^{5/2} \cdot \varepsilon' \cdot 16\pi^2.$$

Schreibt man diese Ungleichung in der Form:

$$z_2 < \frac{12}{5\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{\eta^2}{RkT}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{\varepsilon'}{kT}\right) \cdot (2\pi \mu kT)^{3/2} \cdot \frac{4/3 R^3 \pi}{h^3},$$

und vergleicht sie mit (7) und (13), so erkennt man, daß

$$(14) \quad z_2 \ll z_1.$$

Nun bleibt noch die Summe  $z_3$  zu bestimmen übrig, welche die Werte von  $\varepsilon$  zwischen  $-\varepsilon'$  und  $-\infty$  umfaßt. In diesem Bereich müssen die quantenmäßig möglichen, durch (3) charakterisierten Werte  $\varepsilon_n$  als diskrete Größen behandelt werden. Außerdem ist zu beachten, daß eine bestimmte Energie  $\varepsilon_n$  im allgemeinen durch eine größere Anzahl ver-

schiedener quantenmäßig möglicher Zustände verwirklicht werden kann. Fassen wir also alle einem bestimmten  $n$  entsprechenden Summenglieder in ein einziges zusammen, so erhält  $z_3$  die Form:

$$(15) \quad z_3 = \sum_{\varepsilon=-\infty}^{\varepsilon=-\varepsilon'} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \sum_{n=0}^{n=n'} p_n \cdot e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}},$$

wo nun  $p_n$ , die Anzahl der Quantenzustände mit der Energie  $\varepsilon_n$ , das statistische Gewicht der Energie  $\varepsilon_n$  bedeutet. Die Ordnungszahl  $n'$  des Endgliedes der Summe, nach (3) gegeben durch:

$$(16) \quad n'^2 = \frac{K}{\varepsilon'},$$

ist nach (7) von der Größenordnung:

$$(17) \quad n'^2 < < \frac{K\sqrt{V}}{\eta^3}.$$

Die Unterschiede, welche durch die Willkür bei der Festsetzung von  $\varepsilon'$  und  $n'$  in dem Werte von  $z_3$  bedingt werden, sind von der Größenordnung von  $z_3$  und daher klein gegen  $z_1$  und  $z$ .

Es handelt sich nun noch um die Bestimmung des statistischen Gewichts  $p_n$  in (15). Für große Ordnungszahlen  $n$ , bei denen man  $\varepsilon_n$  als stetig veränderlich behandeln kann, ist  $p_n$  dadurch vollkommen bestimmt, daß die Anzahl der zwischen den Energien  $\varepsilon$  und  $\varepsilon + d\varepsilon$  liegenden Quantenzustände gleich ist der Anzahl der auf dieses Intervall entfallenden Elementargebiete des Zustandsraumes, also nach (9) und (12):

$$(18) \quad p_n = \int \frac{d\sigma}{h^3} = \frac{\sqrt{2}\mu^3}{h^3} \cdot \iiint \int \sqrt{\varepsilon r^2 + \eta^2} r dr d\varepsilon \cdot d\Omega_r d\Omega_\varepsilon,$$

wenn nach (3) gesetzt wird:

$$(19) \quad d\varepsilon = \frac{2K}{n^3} \Delta n = \frac{2K}{n^3}.$$

In dem Integral (18) ist über  $r$  von  $r = 0$  bis  $r = -\eta^2/\varepsilon$  zu integrieren. Dies ergibt:

$$p_n = \frac{\sqrt{2}\mu^3}{h^3} \cdot \frac{\pi\eta^3}{16\sqrt{-\varepsilon^3}} \cdot d\varepsilon \cdot 16\pi^2$$

oder nach (3) und (19):

$$p_n = n^2.$$

gültig für  $n \gg 1$ . Zur Bestimmung von  $p_n$  für mittlere Ordnungszahlen  $n$  reicht die klassische Statistik nicht aus. Hier müssen Quantenregeln einsetzen, und diese ergeben, wie schon N. Bohr zeigte, den Wert<sup>1)</sup>:

$$(20) \quad p_n = n \cdot (n + 1),$$

welcher die vorige Beziehung mit einschließt.

Da  $p_0 = 0$ , so kann man die Zustandssumme (15) mit dem Gliede  $n = 1$  beginnen und schreiben:

$$(21) \quad z_3 = \sum_{n=1}^{n=n'} n(n+1) e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}.$$

Die gesuchte Zustandssumme  $z$  ergibt sich dann durch Addition von  $z_1$  und  $z_3$ , zerfällt also in zwei Teile, von denen der erste die Zustände des „freien“, der zweite die des „gebundenen“ Elektrons umfaßt.

## II.

Nunmehr wollen wir die Zustandssumme bilden für ein Elektron im Volumen  $V$ , wenn sich in diesem Volumen statt eines einzigen eine große Anzahl  $N$  positiver Kerne unregelmäßig verteilt in festen gegebenen Lagen befinden. Doch soll der Größenordnung von  $N$  eine Schranke dadurch gesetzt sein, daß, in Verschärfung von (8), die Bedingung gelten soll:

$$(22) \quad \frac{V}{N} \gg \left( \frac{\eta^2}{kT} \right)^3.$$

Nur wenn diese Größenbeziehung erfüllt ist, kann gefolgert werden, daß das Elektron entweder frei oder an einen bestimmten Kern gebunden ist.

In der Zustandssumme:

$$(23) \quad \sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

hat man dann zu setzen:

$$(24) \quad \varepsilon = \frac{\mu}{2} q^2 - \frac{\eta^2}{r_1} - \frac{\eta^2}{r_2} - \dots - \frac{\eta^2}{r_N},$$

wenn  $r_1, r_2, \dots, r_N$  die Entfernungen des Elektrons von den einzelnen Kernen bezeichnen.

1) Vgl. R. Becker, a. a. O. S. 331.

Auch hier summieren wir zunächst über die Glieder mit positivem  $\varepsilon$  und erhalten dann wieder wie im vorigen Abschnitt den Ausdruck  $z_1$  in (13), ganz unabhängig von den Kernen. Sodann summieren wir über die negativen  $\varepsilon$ , zunächst von 0 bis  $-\varepsilon'$ , wobei angenommen ist:

$$(25) \quad \eta^2 \sqrt[3]{\frac{N}{V}} \ll \varepsilon' \ll kT.$$

Diese Summe ist klein gegen  $z_1$ , kann also vernachlässigt werden.

Endlich bleibt  $\varepsilon$  zu summieren von  $-\varepsilon'$  bis  $-\infty$ . Für dieses Intervall muß wegen der ersten Ungleichung (25) eine der Entfernungen  $r$  in (24), etwa  $r_i$ , klein sein gegen  $\sqrt[3]{\frac{V}{N}}$ , d. h. das Elektron ist an den Kern  $i$  gebunden. Die übrigen  $r$  sind dann von der Größenordnung des mittleren Abstandes zweier benachbarter Kerne oder noch größer, so daß die entsprechenden Glieder in (24) verschwinden. Daher zerfällt dann bei der Summation in (23) über alle Raumgebiete des Elektrons die Zustandssumme in  $N$  Partialsummen, deren eine aus (23) erhalten wird, wenn man darin setzt:

$$\varepsilon = \frac{\mu}{2} q^2 - \frac{\eta^2}{r_i}.$$

Diese Partialsumme ist aber nichts anderes als die in (21) berechnete Zustandssumme  $z_3$ , wobei die Ordnungszahl  $n'$  des Endglieds der Summe nach (16) und (25) der Bedingung

$$(26) \quad n'^2 \ll \frac{K}{\eta^2} \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$$

genügt, und die Addition aller  $N$  Partialsummen ergibt den Wert  $N \cdot z_3$ , so daß die ganze Zustandssumme (23) eines im Volumen  $V$  zwischen  $N$  festliegenden Kernen beweglichen Elektrons den Wert erhält:

$$(27) \quad z_1 + N z_3.$$

Von den beiden Summanden umfaßt der erste wieder die Zustände des freien ( $\varepsilon > 0$ ), der zweite die Zustände des gebundenen ( $\varepsilon < 0$ ) Elektrons.



## III.

Jetzt fragen wir nach der Zustandssumme (1) von  $N$  zwischen  $N$  festliegenden Kernen beweglichen Elektronen im Volumen  $\mathcal{V}$ . Da in jedem bestimmten Zustand der Elektronen eine bestimmte Anzahl derselben, etwa  $P$ , frei, die übrigen  $N-P$  gebunden sind, so berechnen wir zunächst die Zustandssumme für ein bestimmtes  $P$  und summieren dann von  $P=0$  bis  $P=N$ . Mit jedem Zustand der  $P$  freien Elektronen kann jeder Zustand der  $N-P$  gebundenen Elektronen kombiniert werden. Daher ist die gesuchte Zustandssumme gleich dem Produkt der Zustandssumme für die  $P$  freien und der Zustandssumme für die  $N-P$  gebundenen Elektronen. Wir bilden zuerst die Zustandssumme der  $P$  freien Elektronen.

Wenn man bei der Ausführung der Summation zunächst über solche Zustände des Elektronensystems summiert, welche sich nur dadurch unterscheiden, daß ein einziges Elektron sich verschieden verhält, während alle übrigen Elektronen irgendwelche ganz bestimmte Zustände einnehmen, so erhält man den Ausdruck  $z_1$  in (13), multipliziert mit der Zustandssumme der übrigen  $P-1$  Elektronen, und die Fortsetzung dieses Verfahrens führt schließlich auf die Potenz  $z_1^P$ . Diese Größe stellt jedoch noch nicht die gesuchte Zustandssumme der  $P$  freien Elektronen vor, sondern ein Vielfaches derselben. Denn bei dem vorgenommenen Summationsverfahren ist jeder Zustand des Elektronensystems so oft gezählt worden, als sich die  $P$  Elektronen untereinander permutieren lassen.<sup>1)</sup> Die gesuchte Summe ist also:

$$\frac{z_1^P}{P!}$$

---

1) Es ist mir wohl bekannt, daß einige namhafte Physiker (z. B. P. Ehrenfest u. V. Trkal, Ann. d. Phys. 65. S. 609. 1921; E. Schrödinger, Phys. Zeitschr. 25. S. 41. 1924) diese Art der Rechnung beanstanden und die Division mit  $P!$  als eine nachträgliche Einschleppung bezeichnen. Indessen vermag ich in dem eingeschlagenen Verfahren ebensowenig eine Inkonsequenz zu erblicken als darin, daß man bei der Berechnung der Anzahl der Permutationen von  $n$  Elementen, deren einige gleichartig sind, die Fakultät  $n!$  nachträglich mit der Fakultät der Zahl der gleichartigen Elemente dividiert.

oder, wenn man die Stirlingsche Formel in der hier genügenden Annäherung benutzt:

$$(28) \quad \left(\frac{x_1 e}{P}\right)^P.$$

Was nun weiter die Zustandssumme der  $N-P$  an ebensoviele Kerne gebundenen Elektronen betrifft, so ist zunächst zu bedenken, daß diese Elektronen in verschiedener Weise auf die  $N$  festliegenden Kerne verteilt sein können. Die Anzahl dieser Möglichkeiten ist, wie eine einfache Überlegung lehrt:

$$\frac{N!}{(N-P)! P!}.$$

Da ferner jeder Zustand irgendeines Elektrons mit jedem Zustand irgendeines anderen Elektrons kombiniert werden kann, so erhält man für die Zustandssumme aller gebundenen Elektronen mit Benutzung von (21):

$$(29) \quad \frac{x_3^{N-P} N!}{(N-P)! P!} = \frac{N^N}{P^P} \cdot \left(\frac{x_3}{N-P}\right)^{N-P}.$$

Hier ist selbstverständlich keine nachträgliche Division vorzunehmen, da bei dem angewandten Rechnungsverfahren jeder Zustand des Elektronensystems nur einmal gezählt wurde.

Die Multiplikation von (28) und (29) und nachfolgende Summation über  $P$  von 0 bis  $N$  ergibt schließlich die gesuchte Zustandssumme aller  $N$  beweglichen Elektronen:

$$\sum_{P=0}^{P=N} N^N \left(\frac{e x_1}{P^2}\right)^P \left(\frac{x_3}{N-P}\right)^{N-P}$$

oder, wenn wir die Konzentration der freien Elektronen

$$(30) \quad \frac{P}{N} = x$$

einführen, die wir wegen der Größe von  $P$  und  $N$  als stetig veränderlich ansehen können:

$$(31) \quad \int_0^1 N dx \cdot \left\{ \left(\frac{e \zeta}{x^2}\right)^x \left(\frac{x_3}{1-x}\right)^{1-x} \right\}^N,$$

wobei zur Abkürzung nach (13) gesetzt ist:

$$(32) \quad \zeta = \frac{x_1}{N} = (2\pi \mu k T)^{3/2} \cdot \frac{V}{h^3 N}.$$

Der Wert des Ausdrucks hinter dem Integralzeichen in (31) besitzt wegen der Größe des Exponenten  $N$  die Eigentümlichkeit, daß er ein sehr steiles Maximum besitzt, und zwar für denjenigen Wert  $c_1$  der Konzentration  $x$ , der sich aus der Gleichung ergibt<sup>1)</sup>:

$$(33) \quad \frac{c_1^2}{1 - c_1} = \frac{\zeta}{\alpha_3}.$$

Dieses Maximum ist so steil, daß der Wert des ganzen Integrals (31), also die gesuchte Zustandssumme der  $N$  zwischen  $N$  festen Kernen beweglichen Elektronen, sich bis auf verschwindend kleine Glieder reduziert auf den Maximalwert des Integrandus, nämlich auf:

$$(34) \quad \left\{ \left( \frac{e \zeta}{c_1^2} \right)^{c_1} \left( \frac{\alpha_3}{1 - c_1} \right)^{1 - c_1} \right\}^N.$$

#### IV.

Endlich lassen wir auch die  $N$  Kerne beweglich sein und vereinfachen dabei die Aufgabe durch die Annahme, daß die Masse eines Kerns groß ist gegen diejenige eines Elektrons. Dann setzt sich die Energie  $E$  des ganzen betrachteten Gebildes annähernd additiv zusammen aus der kinetischen Energie der Kerne und der kinetischen und potentiellen Energie der Elektronen in bezug auf die Kerne, die wir bisher allein betrachtet haben, und die Zustandssumme  $Z$  in (1) ist das Produkt der beiden entsprechenden Zustandssummen.

Die Zustandssumme aller  $N$  Kerne ist aber, ganz analog (28):

$$(35) \quad \left( \frac{e \alpha_1'}{N} \right)^N,$$

wobei, wie in (13) und (32):

$$(36) \quad \alpha_1' = (2 \pi m h T)^{3/2} \cdot \frac{V}{h^3} = N \zeta'.$$

Folglich ist die Zustandssumme der  $N$  zwischen den  $N$  beweglichen Kernen beweglichen  $N$  Elektronen, durch Multiplikation von (34) und (35):

---

1) Diese Gleichung stimmt bis auf einen Zahlenfaktor 3 überein mit der Beziehung, welche K. Herzfeld a. a. O. S. 279 für den Dissoziationsgrad der Atome aufgestellt hat.

$$(37) \quad Z = \left\{ e^{\zeta'} \cdot \left( \frac{e^{\zeta}}{c_1^2} \right)^{c_1} \cdot \left( \frac{x_3}{1 - c_1} \right)^{1 - c_1} \right\}^N,$$

und die freie Energie des ganzen Gebildes nach (2):

$$(38) \quad F = -kTN \cdot \left\{ \log e^{\zeta'} + c_1 \log \frac{e^{\zeta}}{c_1^2} + (1 - c_1) \cdot \log \frac{x_3}{1 - c_1} \right\}.$$

Schreibt man diesen Ausdruck in der Form:

$$(39) \quad F = -kTN \cdot \left\{ c_1 \log \frac{e^{\zeta'}}{c_1} + c_1 \log \frac{e^{\zeta}}{c_1} + (1 - c_1) \cdot \log \frac{e^{\zeta'} x_3}{1 - c_1} \right\},$$

und vergleicht ihn so mit den bekannten Formeln der allgemeinen Thermodynamik, so erhellt, daß die drei Summanden der Reihe nach die freie Energie der isolierten Kerne (positive Ionen), die freie Energie der freien Elektronen und die freie Energie der undissoziierten Atome darstellen.

Berlin, Juni 1924.

(Eingegangen 7. Oktober 1924).