

$$1 - m = \frac{(1-n) \left( \frac{b-b_0}{b_i-b_0} \right)}{\sqrt{\left\{ 1 - (1-n) \left( \frac{b-b_0}{v-b} \right) \right\}}} \dots \dots \dots (IV^1),$$

qui, additionnées membre à membre, donnent à leur tour:

$$1 = \frac{n \left( \frac{b-b_0}{b_i-b_0} \right)}{\sqrt{\left\{ 1 - n \left( \frac{b-b_0}{v-b} \right) \right\}}} + \frac{(1-n) \left( \frac{b-b_0}{b_i-b_0} \right)}{\sqrt{\left\{ 1 - (1-n) \left( \frac{b-b_0}{v-b} \right) \right\}}} \dots \dots (V)$$

Or, du moment que l'on connaît  $b_0$  et  $b_i$ , l'équation (V) permet de calculer la valeur de  $n$  qui correspond à n'importe quel système de valeurs de  $b$  et  $v$ ; et alors  $m$  se déduit de l'équation (IV). D'après nos considérations on devrait trouver, pour tout système de valeurs de  $v$  et  $b$ , une seule et même valeur de  $m$ . Des calculs préliminaires m'ont permis de conclure que pour  $CO_2$  la valeur de  $m$  ne différera pas considérablement de la valeur  $\frac{5}{6}$  admise tantôt.

UEBER DIE VERTHEILUNG DER ENERGIE ZWISCHEN  
AETHER UND MATERIE.

VON

MAX PLANCK.

Vor Kurzem habe ich aus der Theorie der elektromagnetischen Strahlung eine Beziehung abgeleitet, welche das absolute Gewicht eines ponderablen Molecüls, sowie auch die absolute elektrische Ladung eines Ions oder Electrons mit derselben Genauigkeit zu berechnen gestattet, mit welcher die universellen Constanten der Wärmestrahlung eines schwarzen Körpers gemessen sind. <sup>1)</sup> Der physikalische Sinn dieser Beziehung besteht kurz gesagt in der Angabe eines allgemeinen Gesetzes welches die Vertheilung der Energie im stationären Zustand zwischen Aether u. Materie regelt. Dass überhaupt in einem mit electromagnetischer u. mechanischer Energie ausgestatteten, nach Aussen vollständig abgeschlossenen System im Laufe der Zeit eine ganz bestimmte Energievertheilung eintreten muss, folgt unmittelbar aus dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, unabhängig von jeder speziellen Annahme über die Einzelheiten der Bewegungs- und der Strahlungsvorgänge. Wie man aber das Gesetz dieser stationären Energievertheilung wirklich finden kann, darüber möchte ich im Folgenden, im Anschluss an meine genannte Arbeit, einige nähere Ausführungen machen, wobei es im Interesse einer zusammenhängenden Darstellung gestattet sein möge, manches schon Bekannte zu wiederholen.

Eins der wichtigsten Mittel zum tieferen Eindringen in die Eigen- thümlichkeiten physikalischer u. chemischer Vorgänge von der theoreti-

<sup>1)</sup> M. PLANCK, Ann. d. Phys. 4, p. 564, 1901.

schen Seite her beruht auf einer gewissen Erweiterung bez. Verallgemeinerung der Bedingungen, welche wir als charakteristisch für den Zustand eines materiellen Systems ansehen. Die der wirklichen Beobachtung und Messung zugänglichen Zustände repräsentiren nach dieser Auffassung nur ganz spezielle, durch besondere Eigenschaften ausgezeichnete Fälle unter viel zahlreicheren u. viel allgemeineren Zuständen, die in der Natur von vorneherein ebensogut möglich sind, die sich aber der Beobachtung nicht, oder nicht so leicht, darbieten. Schon die reine Thermodynamik bietet Beispiele genug von solchen Zuständen, die man dort als „labil“ oder „theoretisch“ zu bezeichnen pflegt. Nehmen wir irgend ein chemisch vollkommen definirtes ruhendes Gas von gleichmässiger Dichte u. Temperatur, so wird der Zustand in der Regel durch Masse, Volumen und Temperatur als bestimmt anzunehmen sein. Aber in manchen Fällen ist es vortheilhaft, den Begriff des Zustandes noch allgemeiner zu fassen. Wenn z. B. das Gas theilweise Dissociation erleidet, wie Stickstoffsperoxyd  $N_2O_4$ , welches sich in zwei Moleküle  $NO_2$  spaltet, so ist der Zustand, so weit er sich der Messung darbietet, immer noch vollkommen bestimmt durch Masse, Volumen u. Temperatur, aber dennoch betrachtet man in der Theorie ausser diesem Zustand, dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand, noch ganz andere, viel allgemeinere Zustände, nämlich solche, welche bei gegebener Masse, Volumen u. Temperatur des Gases noch einen ganz willkürlich gewählten Dissociationsgrad aufweisen, obwohl dieselben direct gar nicht zu beobachten sind. In jedem dieser theoretischen Zustände ist der Druck des Gases durch das Volumen, die Temperatur u. den Dissociationsgrad nach dem AVOGADRO'schen Satze bestimmt, u. der Gleichgewichtszustand, entsprechend einem bestimmten Dissociationsgrad u. einem bestimmten Druck, geht aus ihnen erst durch eine weitere besondere Bedingung, nämlich durch die des Minimums der freien Energie, hervor. Der Vortheil dieser Betrachtungsweise beruht darauf, dass man auf diesem Wege zu einem numerischen, mit der Erfahrung vergleichbaren Gesetz für die Abhängigkeit des Druckes u. des Dissociationsgrades von der Dichte u. der Temperatur gelangt.

Zu den beschriebenen rein theoretischen Zuständen gehören u. A. auch diejenigen, welche entstehen, wenn man eine Lösung, fest, flüssig oder gasförmig, durch passende Erwärmung u. Volumenvergrößerung ohne jede chemische Veränderung in den idealen Gaszustand übergehen lässt, welchen Prozess ich früher benutzt habe, um den vollständigen

Ausdruck der Entropie u. damit die thermodynamischen Eigenschaften einer verdünnten Lösung herzuleiten. <sup>1)</sup>

Noch weiter in der bezeichneten Richtung geht die kinetische Theorie der Gase, auf die ich jetzt näher eingehen möchte, obwohl das Wesentliche der folgenden Bemerkungen durch die Forschungen von L. BOLTZMANN schon seit langer Zeit bekannt ist. <sup>2)</sup> Der Zustand eines bestimmten aus einfachen Atomen bestehenden, in einen bestimmten Raum eingeschlossenen Gasquantums ist nach der kinetischen Theorie noch nicht bestimmt durch die gesammte ihm mitgetheilte kinetische Energie, sondern erst durch die vollständige Kenntniss der Raum- u. der Geschwindigkeitsvertheilung, d. h. durch die Angabe der Zahl der Atome, deren Coordinaten u. Geschwindigkeitscomponenten je zwischen zwei bestimmten Grenzen liegen. Für den der Beobachtung zugänglichen stationären Zustand besteht allerdings nur eine ganz bestimmte Raumvertheilung, nämlich die gleichmässige, u. eine ganz bestimmte Geschwindigkeitsvertheilung, nämlich die MAXWELL'sche, aber im Allgemeinen kann man das Vertheilungsgesetz, sowohl in Bezug auf den Raum als auch in Bezug auf die Geschwindigkeit, gänzlich willkürlich annehmen, und erst wenn dieses Gesetz gegeben ist, darf man den Zustand des Gases als vollkommen bestimmt ansehen. Jedem solchen beliebig gegebenen Zustand entspricht eine bestimmte Entropie, und das Maximum der Entropie liefert nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Bedingungen des stationären Zustandes. Daher kommt für die Auffindung des letzteren Alles darauf an, den allgemeinen Ausdruck der Entropie des Gases für irgend einen Zustand desselben zu kennen.

Es gibt nun, wie BOLTZMANN gezeigt hat, einen einfachen Satz, der für jeden beliebig gegebenen Zustand des Gases, d. h. für jedes beliebig gegebene Gesetz der Raum- u. der Geschwindigkeitsvertheilung die Entropie zu berechnen gestattet, u. der daher im Grunde als eine Erweiterung der Definition der Entropie über das Gebiet der reinen Thermodynamik hinaus in das der kinetischen Gastheorie anzusehen ist. Bedenkt man nämlich, dass von vorneherein genommen jedes einzelne

<sup>1)</sup> M. PLANCK, Wied. Ann. 32, p. 488, 1887

<sup>2)</sup> L. BOLTZMANN, hauptsächlich Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien (II) 76, p. 373, 1877.

Atom des Gases jeden beliebigen Ort innerhalb des gegebenen Volumens einzunehmen u. jede beliebige Geschwindigkeit nach jeder beliebigen Richtung zu besitzen vermag, so erhellt, dass ein bestimmtes, willkürlich vorgeschriebenes Vertheilungsgesetz der Atome im Allgemeinen auf ungeheuer verschiedene Weise zu Stande kommen kann, je nachdem ein einzelnes ins Auge gefasstes Atom diesem oder jenem Raum- u. Geschwindigkeitsintervall angehört. Man denke sich das ganze Raumgebiet (Volumen des Gases) u. das ganze Geschwindigkeitsgebiet (für jede der drei Geschwindigkeitscomponenten das Intervall von  $-\infty$  bis  $+\infty$ ) in lauter gleiche kleine Theile zerlegt; dann bildet die Combination je eines der dreifach vielen Raumelemente mit je einem der dreifach vielen Geschwindigkeitselemente ein „Elementargebiet“ des Raumes u. der Geschwindigkeit, und das gesammte Vertheilungsgesetz, mithin der Zustand des Gases, ist charakterisirt durch die Angabe der Zahl der Atome, welche auf jedes der vorhandenen Elementargebiete entfallen. Nennt man eine spezielle Vertheilung, bei welcher jedem einzelnen Atome ein ganz bestimmtes Elementargebiet zugeordnet ist, eine „Complexion“, so umfasst der durch das vorgeschriebene Vertheilungsgesetz bestimmte Zustand des Gases im Allgemeinen eine sehr grosse, aber bestimmt angebbare Anzahl  $\mathfrak{P}$  von verschiedenen Complexionen. Die Entropie  $S$  des Gases in einem beliebig gegebenen Zustand ist nun nach dem BOLTZMANN'schen Satze bis auf eine willkürlich zu wählende additive Constante proportional dem natürlichen Logarithmus der Zahl  $\mathfrak{P}$  der diesem Zustand entsprechenden verschiedenen Complexionen:

$$S = k \log \mathfrak{P} + \text{const.}$$

Die Proportionalitätsconstante  $k$  hängt von der Einheit ab, mit welcher man die Temperatur misst. Würde man die Temperatur eines Gases direct gleich der mittleren Energie eines Atoms setzen, so wäre  $k = \frac{2}{3}$ . Da aber die Einheit der Temperatur durch die conventionelle Festsetzung geregelt ist, dass der Abstand des Siedepunkts vom Gefrierpunkt für Wasser = 100, so ist die Constante  $k$  von der Dimension einer Energie dividirt durch eine Temperatur.

Um den angeführten Satz noch in etwas anderer Weise, als es BOLTZMANN gethan hat, zu illustriren, berechnen wir als Beispiel die Entropie eines Gases für einen fingirten Fall. Es seien 10 Atome vorhanden und 7 Elementargebiete des Raumes u. der Geschwindigkeit. Das den

Zustand des Gases bestimmende Vertheilungsgesetz sei nun derart gegeben, dass von den 10 Atomen

1 Atom im 1. Elementargebiet	
2 Atome „ 2. „	
0 „ „ 3. „	
0 „ „ 4. „	
1 „ „ 5. „	
4 „ „ 6. „	
2 „ „ 7. „	liegen.

Dann ist zunächst die Zahl  $\mathfrak{P}$  der verschiedenen Complexionen zu berechnen, welche das gegebene Vertheilungsgesetz liefern. Jede einzelne Complexion lässt sich offenbar in folgender Weise durch ein Ziffernbild versinnlichen. Wir bezeichnen die einzelnen Atome mit den Ziffern 1 bis 10, und schreiben diese Ziffern der Reihe nach nebeneinander. Um nun eine bestimmte Complexion auszudrücken, setzen wir unter jede Atomziffer die Nummer desjenigen Elementargebiets, welchem das betr. Atom bei dieser Complexion angehört, also z. B.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	1	7	5	6	2	2	6	6	7

Hier kommt die Nummer 1 einmal, die Nummer 2 zweimal, die Nummer 3 und 4 keinmal, die Nummer 5 einmal, die Nummer 6 viermal, u. die Nummer 7 zweimal vor, gerade wie es im Vertheilungsgesetz vorgeschrieben ist. Jede Complexion besitzt, wie man sieht, ihr besonderes Ziffernbild, u. die Anzahl aller möglichen verschiedenen Complexionen ist daher gleich der Anzahl aller möglichen verschiedenen Ziffernbilder, d. h. gleich der Zahl der Permutationen von 10 Elementen, unter denen 4 von einer Art, 2 von einer anderen Art, und 2 von einer dritten Art einander gleich sind. Also:

$$\mathfrak{P} = \frac{10!}{1! 2! 0! 0! 1! 4! 2!} = 37800$$

Daher ist die Entropie des Gases in dem gegebenen Zustand:

$$S = k \log 37800 + \text{const.}$$

Nach dem Schema dieser Berechnung lässt sich leicht der allgemeine

Ausdruck für die Entropie eines aus  $N$  Atomen bestehenden Gases in einem beliebig gegebenen Zustand ableiten. Sei die Zahl der Atome, deren Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten zwischen den Werthen

$$\begin{array}{l} x \text{ und } x + dx, \quad y \text{ und } y + dy, \quad z \text{ und } z + dz \\ \xi \text{ ,, } \xi + d\xi, \quad \eta \text{ ,, } \eta + d\eta, \quad \zeta \text{ ,, } \zeta + d\zeta \end{array}$$

liegen, gegeben durch den Ausdruck:

$$f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) dx dy dz d\xi d\eta d\zeta,$$

wobei

$$dx dy dz d\xi d\eta d\zeta = d\sigma$$

die Grösse eines Elementargebiets der Coordinaten und Geschwindigkeiten bezeichnet, so ist durch die Function  $f$  der Zustand des Gases bestimmt. Die Anzahl der möglichen verschiedenen Complexionen ist dann, wie oben:

$$\mathfrak{P} = \frac{N!}{\pi (f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) d\sigma)!}$$

wobei das Zeichen  $\pi$  das Produkt über alle Elementargebiete  $d\sigma$  bedeutet. Die Entropie des Gases ergibt sich dabei, unter besonderer Berücksichtigung des Umstandes, dass in einem Elementargebiete sich immer noch viele Atome befinden und dass alle Elementargebiete gleich gross sind, zu <sup>1)</sup>:

$$S = k \log \mathfrak{P} + \text{const.}$$

$$S = \text{const.} - k \int f \cdot \log f \cdot d\sigma$$

Zur Prüfung der allgemeinen Zulässigkeit dieses Ausdrucks und zugleich zur Bestimmung der Constanten  $k$  dient die Berechnung von  $S$  für den stationären Zustand des Gases und Identificirung dieser Grösse mit der aus der Thermodynamik bekannten CLAUSIUS'schen Entropie.

Das Gesetz der stationären Raum- u. Geschwindigkeitsvertheilung wird durch diejenige Function  $f$  ausgedrückt, welche die Entropie  $S$  bei gegebenen Atomzahl:

$$N = \int f d\sigma,$$

gegebenem Gesamtvolumen  $V$ , und gegebener Gesamtenergie:

$$U = \frac{m}{2} \int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) f d\sigma$$

( $m$  Masse eines Atoms)

zu einem Maximum macht. Diese Bedingung ergibt nach den Regeln der Variationsrechnung:

$$f = \alpha \cdot e^{-\beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}$$

wobei:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{N}{V} \cdot \left( \frac{3mN}{4\pi U} \right)^{\frac{3}{2}} \\ \beta &= \frac{3mN}{4U} \end{aligned}$$

und daraus folgt der Maximalwerth von  $S$ :

$$S = \text{const.} + kN \left( \frac{3}{2} \log U + \log V \right)$$

Nun ist andererseits die thermodynamisch definirte Entropie eines im Gleichgewichtszustand befindlichen, aus  $n$  gr. Atomen bestehenden Gases vom Volumen  $V$  und der Temperatur  $\mathfrak{S}$ :

$$S = \text{const.} + n (c_v \log \mathfrak{S} + R \log V)$$

$R$  bedeutet die sog. absolute Gasconstante ( $8,31 \cdot 10^7$  für  $O = 16$ ),  $c_v$  die Wärmecapacität eines gr. Atoms bei constantem Volumen im mechanischen Maasse. Da nun erstens  $\mathfrak{S}$  proportional  $U$  und zweitens bei einatomigen Gasen:

$$c_v : R = 3 : 2$$

so findet absolute Uebereinstimmung zwischen beiden Formeln für  $S$  statt, wenn gesetzt wird:

$$n R = k N$$

Bezeichnen wir also das von der Natur des Gases unabhängige Verhältniss der Masse eines Atoms zur Masse des gr. Atoms mit  $\omega$ , so ist

<sup>1)</sup> L, BOLTZMANN, Vorlesungen über Gastheorie, 1, p. 42, 1896.

$$\frac{n}{N} = \omega$$

$$k = \omega R$$

und der allgemeine Ausdruck für die Entropie, in mechanischem Maasse, wird:

$$S = \omega R \log \mathfrak{P} + \text{const.}$$

So lange  $\omega$  unbekannt ist, lassen sich die beiden Factoren  $\omega$  und  $\log \mathfrak{P}$  nicht einzeln berechnen, sondern nur ihr Produkt.

Eine besondere Anschaulichkeit gewinnt die Grösse der Entropie durch die Einführung des Begriffes der Wahrscheinlichkeit. Da nämlich die Zahl  $\mathfrak{P}$  aller möglichen verschiedenen Complexionen, welche einem bestimmten Zustand entsprechen, zugleich die Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes angibt, so kann man allgemein sagen, dass die Entropie des Gases in irgend einem Zustand ein Maass ist für die Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes und dass der stationäre Zustand durch den grössten Werth der Wahrscheinlichkeit ausgezeichnet ist.

Gehen wir nun von der kinetischen Gastheorie zur Theorie der Wärmestrahlung über, die wir als einen electromagnetischen Vorgang auffassen, so treffen wir in gewissem Sinn ganz ähnliche Verhältnisse an. Auch hier hat es sich für die Ableitung des stationären Strahlungszustandes von Vortheil erwiesen, zunächst von viel allgemeineren Zuständen auszugehen, die durch ganz beliebige Vertheilungen der electromagnetischen Energie charakterisirt sind, sowohl im frei durchstrahlten Felde (Vacuum) als auch in mitschwingenden, absorbirenden und emittirenden Resonatoren, deren Schwingungsenergie wir der Einfachheit halber auch mit zur electromagnetischen Energie rechnen wollen. Jedem solchen durch eine willkürlich vorgeschriebene Energievertheilung definirten Zustand entspricht eine bestimmte Entropie, u. das Maximum dieser Entropie ergibt den Zustand der stationären, sogenannten normalen Energievertheilung, wie sie im Spectrum eines schwarzen Körpers auftritt. Der allgemeine Ausdruck der Entropie lässt sich durch ein dem oben geschilderten ganz ähnliches Wahrscheinlichkeitsverfahren finden. Wir betrachten im Folgenden nur die Vertheilung der Energie auf einzelne, u. zwar lineare Resonatoren von bestimmter Eigenperiode. Es seien  $N_1, N_2, N_3, \dots$  die Zahlen der im Ganzen vorhandenen Resonatoren,

je mit der Eigenperiode  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$  und die Energievertheilung unter ihnen sei in der Art vorgeschrieben, dass auf jede einzelne Gattung, d. h. auf die Resonatoren je einer Eigenperiode, eine nach Willkür bestimmte Schwingungsenergie  $U_1, U_2, U_3, \dots$  entfällt. Dann entspricht der Vertheilung der Energie  $U_1$  auf die  $N_1$  Resonatoren der ersten Gattung eine in ganz bestimmter Weise <sup>1)</sup> zu berechnende Anzahl von möglichen Complexionen  $\mathfrak{R}_1$ , ebenso der Vertheilung der Energie  $U_2$  auf die  $N_2$  Resonatoren der zweiten Gattung eine bestimmte Complexionszahl  $\mathfrak{R}_2$ , u. s. w., so dass, da jede Complexion innerhalb einer Resonatorgattung mit jeder beliebigen anderen innerhalb einer anderen Gattung combinirt werden kann, die gesammte vorgeschriebene Energievertheilung auf

$$\mathfrak{R}_1 \cdot \mathfrak{R}_2 \cdot \mathfrak{R}_3 \dots = \mathfrak{R}$$

verschiedene Arten zu Stande kommen kann.

Auch hier hat sich nun wieder der Satz als gültig erwiesen, dass in jedem Falle die Entropie des durch die vorgeschriebene Energievertheilung definirten Zustandes bis auf eine willkürliche additive Constante proportional ist dem natürlichen Logarithmus der dem Zustand entsprechenden Gesamtzahl von Complexionen:

$$S = k \log \mathfrak{R} + \text{const.}$$

wobei

$$k = 1,346 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$$

Daher gibt auch hier die Entropie durch ihre Grösse ein Maass für die Wahrscheinlichkeit irgend einer beliebig vorgenommenen Vertheilung, u. der Zustand der stationären Vertheilung ist unter allen anderen durch die grösste Wahrscheinlichkeit ausgezeichnet.

Nachdem wir nun einerseits die Vertheilung der mechanischen Energie zwischen bewegten Atomen, andererseits die Vertheilung der electromagnetischen Energie zwischen schwingenden Resonatoren erörtert haben, wenden wir uns nunmehr schliesslich zu der Frage nach der stationären Vertheilung der Energie in einem System, welches sowohl mechanisch bewegte Atome, als auch electromagnetisch schwingende

<sup>1)</sup> M. PLANCK, *Verhandl. d. Deutsch. physikal. Gesellschaft*, 2, p. 239, 1900 oder *Ann. d. Phys.* 4, p. 557, 1901.

Resonatoren enthält <sup>1)</sup>, und kehren somit zurück zu dem im Titel dieser Schrift bezeichneten Problem der Energievertheilung zwischen Materie u. Aether. Es fragt sich also, welcher Bruchtheil der gesammten Energie eines nach Aussen vollständig abgeschlossenen Systems in dem vom zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie geforderten stationären Endzustand als mechanische Energie im Sinne der kinetischen Gastheorie, welcher Bruchtheil als electromagnetische Energie im Sinne der electromagnetischen Strahlungstheorie auftritt.

Selbstverständlich können wir auch hier wieder zunächst von einer ganz beliebigen Vertheilung ausgehen. Jedem Zustand, welcher durch eine willkürlich vorgeschriebene Raum- und Geschwindigkeitsvertheilung zwischen den Atomen u. Energievertheilung zwischen den Resonatoren bestimmt ist, wird eine ganz bestimmte Gesamt-Entropie entsprechen, u. diese Gesamt-Entropie wird gegeben sein durch die Summe:

$$S = \omega R \log \mathfrak{P} + k \log \mathfrak{R} + \text{const.}$$

wobei der erste Summand die oben behandelte mechanische Entropie, der zweite die electromagnetische Entropie vorstellt, welche Grössen beide nach Maassgabe der oben gemachten Auseinandersetzungen in ganz bestimmter Weise zu berechnen sind, da ja der Vertheilungszustand als vollständig bekannt angenommen ist. Nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie wird dann unter allen bei einer bestimmten Gesamt-Energie des Systems überhaupt möglichen Zuständen der stationäre Zustand durch das Maximum von  $S$  ausgezeichnet sein.

Nun haben wir oben gesehen, dass die mechanische Entropie eines Gases in irgend einem Zustand ganz allgemein ein Maass der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes darstellt, ferner dass genau dasselbe gilt für die electromagnetische Entropie eines Systems von Resonatoren. Da ist die Folgerung nicht abzuweisen, dass diese beiden an sich schon sehr allgemeinen, in zwei ganz verschiedenen Gebieten der Physik genau in gleicher Weise wiederkehrenden Beziehungen zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit einen gemeinsamen Ursprung haben, u. dieser kann nur in folgendem vollständig allgemeinen Satze liegen:

*Die Entropie eines Systems in irgend einem Zustand hängt nur ab von der Wahrscheinlichkeit dieses Zustands.*

<sup>1)</sup> Die Frage, ob die Resonatoren mit den Atomen identisch sind, kann hier ganz offen bleiben.

Dann würde zugleich auch der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, der Satz der Vermehrung der Entropie, welcher ja auch nicht bloß für ruhende und strahlende Wärme einzeln, sondern ebenso für die Wechselwirkungen beider Vorgänge gilt, in jedem Falle eine direkt anschauliche Bedeutung bekommen, indem dann der thermodynamische Gleichgewichtszustand jedes Systems immer zugleich auch der wahrscheinlichste Zustand desselben ist. Nimmt man aber diesen Satz als richtig an — und ohne ihn dürfte meiner Meinung nach der Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit überhaupt nicht aufrecht zu erhalten sein — so folgt, dass der Wert von  $S$  nur von dem Produkt der Complexionen  $\mathfrak{P} \cdot \mathfrak{R}$  abhängen kann; denn da nach der electromagnetischen Theorie der Strahlung die mechanischen u. die electromagnetischen Complexionen ganz unabhängig von einander sind, so ist die Wahrscheinlichkeit des zusammengesetzten Zustandes gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Zustände. Es muss also gelten:

$$\omega R = k$$

Dann ist:

$$S = k \log (\mathfrak{P} \mathfrak{R}) + \text{const.}$$

und der aus der Wärmestrahlung berechnete, oben angegebene Werth von  $k$  gilt vollständig allgemein für die Definition der Entropie aus der Wahrscheinlichkeit, auch in der kinetischen Gastheorie. Die am Anfang aufgeworfene Frage nach der Vertheilung der Energie zwischen Aether und Materie beantwortet sich dann dahin, dass diejenige Vertheilung die stabile ist, welche die grösste Anzahl von Complexionen, mechanische u. electromagnetische zusammen genommen, zulässt. Die Verallgemeinerung dieses Resultats auf mehratomige Molecüle, sowie auf die Strahlung in freien Aether und auf complicirter gebaute Resonatoren dürfte keine principiellen Schwierigkeiten mehr bieten, wenn auch die praktische Durchführung zum Theil noch unthunlich sein wird.

Aus der letzten Gleichung folgt:

$$\omega = \frac{k}{R} = \frac{1,346 \cdot 10^{-16}}{8,31 \cdot 10^7} = 1,62 \cdot 10^{-24}$$

d. h. die Masse eines Atoms oder Molecüls ist das  $1,62 \cdot 10^{-24}$  fache der Masse des gr. Atoms oder gr. Molecüls.

Das Elementarquantum der Electricität, d. h. die electriche Ladung eines einwerthigen Ions, ergibt sich hieraus, electrostatisch gemessen, zu:

$$e = 1,62 \cdot 10^{-24} \cdot 9654,3 \cdot 10^{10} = 4,69 \cdot 10^{-10}$$

Jede Verbesserung des Werthes der Strahlungsconstanten  $k$  wird nach dieser Theorie immer zugleich auch eine verfeinerte Messung des absoluten Gewichts der Atome u. der absoluten Grösse des electriche Elementarquantums darstellen.

EIN BEITRAG ZUR KENNTNIS DER METALLE DER CERIUMGRUPPE.

VON

H. BEHRENS.

- 
1. Abgrenzung der Gruppe.
  2. Vorkommen und Abscheidung der Ceritmetalle.
  3. Nachweis neben anderen seltenen Metallen.
  4. Verhalten zu organischen Säuren.
  5. Kritik der üblichen Scheidungsmethoden.
  6. Versuche zu wirksamerer Scheidung.

---

1.

Die Zusammenfassung der Metalle, von welchen hier gehandelt werden soll, unter der Benennung „Ceritmetalle“ hat einen historischen Grund. Man ist zu diesen Metallen durch weitere Zerlegung des Ceroxyds gelangt, das i. J. 1803 durch Klaproth und durch Berzelius aus dem Cerit abgeschieden wurde. Mosander wies (1839 und 1842) in Berzelius' Ceroxyd zwei neue Oxyde nach, die er als Lanthanoxyd und Didymoxyd benannte. Vom Didymoxyd sind sodann abgetrennt worden: Samariumoxyd (durch LECOQ DE BOISBAUDRAN) und Decipiumoxyd (durch DELAFONTAINE), das letztere meist unter den Gadolinotoxyden aufgeführt. Endlich gelang AUER v. WELSBACH i. J. 1885 die Zerlegung des Didyms, das nunmehr als ein Gemenge von Praseodym und Neodym gelten musste.

Zu einer übereinstimmenden Abgrenzung, unter der Benennung „Metalle der Ceriumgruppe“ gelangt man, von analytischem Standpunkt ausgehend, durch Zusammenstellung gemeinsamer Reaktionen. Die